

THÈSES

PRÉSENTÉES À LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges ROUIN

Licencié ès-Sciences Physiques
Licencié ès-Sciences Mathématiques
Diplômé d'Études supérieures de Mathématiques
Professeur à l'Ecole primaire supérieure de Bordeaux

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSINIQUES

DEUXIÈME THÈSE

LA THÉORIE DES QUANTA ET L'ATOME DE BOHR

Soutenue le Juin 1928 devant la Commission d'Examen

MM. GUINCHANT } *Président*
L. RICHARD } *Examinateurs*
G. DUPONT }



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1928

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges ROUIN

Licencié ès-Sciences Physiques

Licencié ès-Sciences Mathématiques

Diplômé d'Études supérieures de Mathématiques

Professeur à l'Ecole primaire supérieure de Bordeaux



PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSINIQUES

DEUXIÈME THÈSE

LA THÉORIE DES QUANTA ET L'ATOME DE BOHR

Soutenue le Juin 1928 devant la Commission d'Examen

MM. GUINCHANT	<i>Président</i>
L. RICHARD	} <i>Examineurs</i>
G. DUPONT	



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU & MANVILLE

6 — Rue Sainte-Eugénie — 6

1928

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... COUSIN..... Calcul infinitésimal.

Doyens honoraires. { GAYON.
PADÉ..... Recteur de l'Académie de Dijon.
PICARD..... Astronomie approfondie.
FALLOT.

Professeurs honoraires: { BÉNARD.
VÈZES.



Professeurs. { SAUVAGEAU. Botanique.
VIGOUROUX. Chimie industrielle.
DEVAUX..... Physiologie végétale.
GUINCHANT.. Physique générale.
RICHARD.... Chimie organique.
CHaine Anatomie comparée et Embryo-
génie.
FOCH..... Physique expérimentale.
DUPONT..... Chimie minérale
BOUNHIOL... Zoologie et Physiologie animale.
TROUSSET... Mécanique rationnelle.
MERCIER Physique P. C. N.

Professeurs sans chaire. { AUBEL..... Chimie physiologique appliquée.
BOURGUEL.. Chimie générale.

Maître de conférences. { FEYTAUD.... Zoologie.

Secrétaire.. BEAUDUN.

A la Mémoire de notre Mère disparue

A ma Femme

A tous les Miens



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Professeur Dupont

Hommage de respectueuse reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSINIQUES

INTRODUCTION

Origine, formation et transformation des résines de conifères.

Les conifères, ou arbres résineux, sont caractérisés par le suc qui, tantôt s'écoule de leur bois à la suite de piqûres ou d'entailles de leur écorce (pins maritime, de laricio, d'Alep), tantôt s'accumule dans des poches situées sous l'écorce (sapin rouge), tantôt imprègne le bois (cyprés, cèdres, juniperus). Ces sécrétions prennent des appellations diverses suivant le lieu de la récolte et l'arbre qui les fournit (gemmes, baumes du Pérou et du Canada, térébenthine de Strasbourg). La « gemme » désigne en France le produit brut de la sécrétion; lorsque ce produit a subi la fusion destinée à le débarrasser de l'eau et des impuretés qu'il peut contenir, on l'appelle térébenthine.

La gemme se présente ordinairement sous l'aspect d'une masse plus ou moins fluide, ayant la consistance du miel et plus ou moins colorée en jaune par des produits d'oxydation. La partie solide montre au microscope une texture cristalline et peut être séparée par pression du liquide visqueux qui l'accompagne; le produit ainsi obtenu est appelé « galipot ».

Dans l'industrie, la gemme est d'abord soumise à la fusion suivie d'une décantation et d'une filtra-

tion. On obtient ainsi un liquide jaunâtre, visqueux, qui, du point de vue chimique, est une solution, dans un carbure terpénique, du produit de transformation par la chaleur du galipot préexistant dans la gemme. Le carbure est entraîné à la vapeur d'eau et constitue « l'essence de térébenthine ». Le résidu se solidifie en une masse transparente, d'aspect vitreux, susceptible de cristalliser dans les conditions ordinaires et qu'on appelle « colophane ». La couleur varie du jaune très clair au brun foncé. La colophane résulte donc d'une transformation du galipot sous l'influence de la chaleur (environ 150°) et nous verrons, par la suite, toute l'importance de cette remarque relativement à la différence de composition de ces deux produits.

L'essence caractérise l'espèce d'arbre qui la produit; le pinène est l'élément dominant, tantôt doxogyre (pin d'Alep), tantôt lévogyre (pin Laricio), souvent accompagné de nopinène (pin maritime). On trouve aussi du carène dans l'essence de « pinus longifolia » et celle du « pinus pinea » est presque entièrement composée de limonène. Mais cette complexité des carbures dans les essences ne se retrouve pas dans les acides de la partie solide et nous verrons plus loin que les acides extraits des divers galipots présentent entre eux des liens d'étroite parenté et que, par isomérisation, ils donnent presque tous de l'acide abiétique lévogyre.

On n'est pas encore fixé sur le mécanisme de la formation des sécrétions à l'intérieur des cellules sécrétrices. D'après Tschirch, « celles-ci évacueraient d'abord une substance secrétogène qui serait transformée en sécrétion à l'intérieur de la cellule même. Les écoulements résultant des fonctions sécrétrices ordinaires de la plante sont appelés « sécrétions primaires », mais chez les conifères, ils sont bien peu importants en comparaison des écoulements d'ordre pathologique, consécutifs aux blessures pratiquées sur l'arbre dans l'opéra-

tion du « gemmage » et qu'on appelle « sécrétions secondaires ». Dans tous les cas, la sécrétion possède le caractère d'une solution *colloïdale* de résine dans l'essence. Le durcissement après l'écoulement est une conséquence de l'évaporation de la solution et peut être considéré comme un phénomène secondaire. » (Notons d'ailleurs que des sucres résineux récoltés en vase clos ont donné des dépôts solides, ce qui montre que la formation de ces derniers n'est pas nécessairement consécutive à l'évaporation de la solution.) Tschirch désigne sous le nom de protorétines les sécrétions telles qu'on les trouve à la sortie des canaux sécréteurs. Dès que ces substances ont subi l'influence de l'air, de la lumière, de la chaleur ou des diastases (oxydases) elles sont transformées en d'autres produits qu'il appelle « téléutorétines ». L'acide abiétique lévogyre, précédemment cité, est ainsi une téléutorétine, d'après Tschirch.

Historique.

Notre intention n'est point de refaire ici l'histoire d'un nombre considérable de travaux effectués sur les acides résiniques. On trouvera un résumé complet des recherches entreprises au cours du siècle dernier dans le *Moniteur Scientifique* de 1902, résumé écrit par M. Vèzes, à qui nous devons une abondante documentation sur les résines, publiée dans la revue citée ci-dessus, de 1901 à 1922.

Pour les travaux récents, on pourra consulter une brochure de Tschirch (Baumes, caoutchouc et gutta-percha) dont la traduction a été publiée dans les *Bulletins de l'Institut du Pin* de septembre, octobre, décembre 1926 et mars 1927, et surtout la conférence faite par M. G. Dupont, devant la Société Chimique de France en mai 1923, où l'on trouvera toute la documentation nécessaire sur les travaux anciens et récents effectués sur les acides résiniques.

Essai de classification.

Klason et Kohler avaient déjà donné une classification basée sur l'origine de ces acides et établissant une distinction entre les acides provenant des galipots et ceux que l'on extrait des colophanes. O. Aschan, donne à son tour une classification tenant compte des transformations que peuvent subir ces acides, mais prenant fort peu en considération leur provenance. Ces transformations sont rassemblées dans la table ci-jointe.

Comme nous le verrons, d'ailleurs ultérieurement, la plupart des acides mentionnés dans cette table ne correspondent point à des espèces chimiques définies, mais à des mélanges d'acides sapiniques et de leurs produits d'isomérisation par action de la chaleur ou des acides forts. Nous avons cependant signalé cet essai de classification parce qu'il tient compte des transformations des acides résiniques primaires sous l'influence des agents d'isomérisation indiqués ci-dessus.

Afin d'éclairer ce qui va suivre, nous allons indiquer, avec M. Dupont, les causes qui peuvent gêner ou compliquer les recherches dans la séparation des acides résiniques :

1° Il y a lieu de distinguer les constituants du galipot de ceux de la colophane; les seconds dérivent des premiers par pyrogénéation et nous les appellerons acides colophaniques, tandis qu'avec Duffour nous nommerons les autres « acides térébenthéniques » pour rappeler leur origine. La table précédente n'établit pas suffisamment cette distinction.

2° Les acides térébenthéniques se transforment en acides colophaniques sous l'influence de la chaleur et des acides.

3° Tous ces acides ont même formule $C^{20}H^{30}O^2$. Ce sont des isomères stéréochimiques ayant des

Désignation et formation proposées	Stabilité à l'air	Capacité de combinaison avec l'hydrogène	Solubilité dans les solvants organiques	Point de fusion.
A. Acides résiniques natifs. (Acides naturels d'après Kohler).				
I. Acides pimariques.	Stables	Prennent seulement 2 H avec le noir de platine.	difficilement solubles.	Elevé pour le dextro; moyen pour le lévopimarique.
II. Acides sapiniques (Klason et Kohler).	Très instables	Inconnu	Très faiblement solubles.	Peu élevé
1° Acides piniques dans la térébenthine.	Très instables	Inconnu	Très faiblement solubles	Peu élevé
2° Acide isopinique dans la colophane légèrement chauffée.				
B. Acides colophoniques (Klason et Kohler). Prennent naissance par chauffage des sapiniques.				
I. Isopimariques. Formation à 200°. Au-dessus facilement transformables.	Peu stables		Assez facilement solubles. Par chauffage facilement solubles.	Moyen de 150 à 160°
II. Acides abiétiques. A 250° non isomérisables par la chaleur.	Peu stables	Seulement 2 H et Br ²	Facilement solubles par chauffage.	Haut vers 200°
C. Acides sylviques se forment par action chimique à partir d'autres acides résiniques.				
1° Acides sylviques proprement dits (Wienhaus). Par action de HCl et SO ⁴ H ² .	Stables	4 H et 40 H	Assez difficilement solubles.	Assez haut
2° Acides isosylviques. Par enlèvement d'halogène ou d'eau des produits d'addition correspondants.	Inconnu	Inconnu	Assez facilement solubles.	Peu élevé

propriétés physiques et chimiques extrêmement voisines.

4° Certains de ces acides sont isomorphes et ne sont séparables que par un nombre infini de cristallisations, de sorte qu'un produit bien cristallisé ne correspond pas forcément à un composé chimique déterminé, mais souvent à des cristaux mixtes de corps isomorphes.

5° Tous ces acides sont extrêmement oxydables non seulement à l'état solide, mais surtout en solution. Il en résulte qu'au bout d'un certain nombre de cristallisations on atteint des produits limites car ce qu'on en gagnerait en pureté par une nouvelle cristallisation est perdu par l'effet de l'oxydation. Cette action de l'oxygène peut être considérablement réduite par l'emploi des anti-oxygène signalés par MM. Moureu et Dufraisse; on utilise pratiquement l'hydroquinone.

Par suite des isomérisations possibles, le point de fusion ne peut être bien souvent une caractéristique des produits obtenus. On utilise plus particulièrement : le pouvoir rotatoire, la dispersion rotatoire, la forme cristalline et pour les acides térébenthéniques, les minima d'inversion.

Distinction entre les constituants de la gomme et ceux de la colophane.

Classification des acides résiniques.

Nous reprendrons la classification de Klason, modifiée par M. Duffour puis par M. Dupont; on peut diviser les acides résiniques en deux grands groupes : les acides résiniques naturels (acides térébenthéniques de Duffour) et les acides colophaniques.

A) Les acides térébenthéniques sont les constituants acides des galipots; ils peuvent être divisés en deux sous-groupes :

1° Les acides pimariques, relativement stables

vis-à-vis de la chaleur et peu oxydables, dont on connaît deux types chimiquement définis :

L'acide dextropimarique (térébenthines de Bordeaux, américaine, de pin sylvestre, de *pinus laricio*);

L'acide lévopimarique (térébenthine de Bordeaux, résine de sapin rouge, t. de *pinus laricio*).

Ces deux acides ne sont point des inverses optiques comme on pourrait le croire d'après leurs dénominations. Pour éviter toute confusion, M. Dupont propose de les désigner par les noms suivants :

Acide α -pimarique (acide dextropimarique).

Acide β -pimarique (acide levopiramique).

Le premier est très stable vis-à-vis de la chaleur et peut distiller sans décomposition, tandis que le second se transforme en acide colophanique.

2° Les acides sapiniques, beaucoup plus oxydables et plus instables vis-à-vis de la chaleur : acide alépique (M. Dupont), acide pinéique, acide β -sapinique (MM. Dupont et Dubourg).

B) Les acides colophaniques sont des produits de transformation par la chaleur ou les acides minéraux des acides térébenthéniques; on connaît actuellement parmi ces acides :

1° Un acide abiétique lévogyre (acide abiétique de Schulz, seul chimiquement défini.

2° Un acide abiétique dextrogyre et isomorphe du précédent.

3° Des acides colophaniques peu actifs, mal étudiés.

Division de notre travail.

Depuis quatre ans, M. Dupont et ses élèves ont cherché à résoudre les questions suivantes :

1° Les acides térébenthéniques se retrouvent-ils les mêmes dans les diverses térébenthines et dans quelles proportions ?

2° Quelles relations y a-t-il entre les acides térébenthéniques et les acides abiétiques ? Chaque acide térébenthénique conduit-il à un seul acide abiétique ?

3° Les divers acides térébenthéniques conduisent-ils à des acides abiétiques différents ?

4° Sous quel état les acides résiniques se trouvent-ils dans les colophanes ?

Pendant que M. Dupont poursuivait l'étude des constituants cristallisés de la gemme d'Alep (1), il nous chargeait d'un travail analogue sur le galipot de la gemme du *Pinus laricio* d'Autriche.

Les recherches entreprises à ce sujet et les résultats obtenus sont consignés dans la première partie du présent travail; celui-ci comprend en outre une étude sur les pouvoirs rotatoires et la forme cristalline des constituants acides de la colophane d'Alep.

Dans une deuxième partie, nous étudions d'abord la préparation de l'acide abiétique ainsi que les rendements à partir du sel acide de soude $3C^{20}H^{30}O^2$. $C^{20}H^{29}ONa$ (1). Nous indiquons la possibilité d'arriver très rapidement à la forme pure de Schultz de pouvoir $[\alpha]_D = -100^\circ$ et sur les cristaux ainsi obtenus nous avons entrepris une série de recherches destinées, les unes à vérifier des propriétés chimiques déjà établies ou à élargir le domaine de nos connaissances sur la constitution de l'acide abiétique, les autres à éclaircir les résultats contradictoires obtenus dans la pyrogénéation des colophanes et relatifs à l'existence de l'anhydride abiétique. Il y a d'ailleurs lieu de faire remarquer ici que les divergences relevées dans les travaux publiés sur l'acide abiétique, s'expliquent facilement si on pense que les nombreux chercheurs qui se sont occupés de cette question jusqu'à ces dernières années, ont

(1) G. Dupont : Conférence, Société Chimique de France, 1923.

poursuivi leurs études sur la partie acide des colophanes sans tenir compte du fait que cette partie est toujours un mélange plus ou moins complexe d'acides résiniques. Les résultats publiés sont donc relatifs à des mélanges mal définis et doivent nécessairement varier avec les échantillons de colophane et les proportions de constituants acides. Dans toutes nos expériences nous avons, au contraire, utilisé comme produit initial un acide abiétique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -100$ qui peut être considéré comme une forme suffisamment pure pour l'étude des propriétés de cet acide.

Enfin, dans nos conclusions, nous résumons l'état actuel de nos connaissances sur la constitution de l'acide abiétique, et nous montrons que les résultats de nos recherches permettent de confirmer les hypothèses de M. Dupont sur la constitution des acides colophaniques (1), qui sont des solutions solides d'acides résiniques comme nous avons pu le vérifier bien souvent au cours de ce travail, en utilisant la méthode de Darmois.

Nos recherches ayant porté sur des acides de constitution globale $C^{20}H^{30}O^2$, lorsqu'il s'est agi de donner l'acidité d'une substance, nous avons substitué le pourcentage en acide à l'indice, procédé déjà indiqué par M. Uzac dans une thèse récente (2).



(1) G. Dupont : Conférence, 1923.

(2) R. Uzac : Thèse, Faculté des Sciences de Bordeaux, 9 février 1926,

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES CONSTITUANTS ACIDES DE LA GEMME DE PINUS LARICIO D'AUTRICHE

Ces constituants ont été étudiés par Tschirch et Schmidt en 1908.

Ces auteurs dissolvaient le baume dans l'éther et le traitaient successivement par des solutions à 1 % de carbonate d'ammonium et de carbonate de sodium. Les acides résiniques étaient déplacés de leurs sels d'ammonium et de sodium par l'acide chlorhydrique.

Les extractions au carbonate d'ammonium fournissaient ainsi une « poudre blanche » que Tschirch et Schmidt appelaient acide lopicopinique; ils lui attribuaient la formule $C^{21}H^{30}O^3$. Cet acide était optiquement inactif et fondait à 80°.

L'extraction au carbonate de sodium donnait un deuxième acide cristallisé, optiquement inactif, fondant à 97° que les auteurs désignaient sous le nom d'acide laricopinique et dont la formule établie par l'analyse élémentaire et des mesures ébullioscopiques correspondait à $C^{20}H^{28}O^4$. Remarquons en passant que Tschirch et Schmidt n'indiquent pas la forme cristalline de l'acide laricopinique.

Ces résultats ne sauraient être retenus. La colophane de Laricio, donnant par traitement chlorhy-

drique, avec un rendement important (1) de l'acide abiétique, il y a tout lieu de penser que les acides du galipot sont constitués à peu près en totalité, d'acides résiniques en $C^{20}H^{30}O^2$. Les produits, non définis d'ailleurs, retirés par Tschirch et Schmidt, sont plus ou moins fortement souillés de produits d'oxydation provenant de leur méthode même de travail.

Nous avons donc repris cette étude et réussi à déceler la présence d'acides dextro et lévopimariques dans la gemme de pinus laricio et, d'autre part, trouvé un acide sapinique s'identifiant avec l'acide a-alépique de M. Dupont.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Principe du traitement.

Le produit sec du galipot passé à la presse est dissout dans l'alcool à 95°, puis on obtient des précipitations successives en ajoutant des quantités croissantes d'eau distillée.

Nous sommes partis de 9 kil. 400 de gemme de Laricio brute qui, essorés et pressés ont donné 2 kil. 700 de produits solides. 2 kilos de ces derniers ont été dissous à chaud dans 7 litres d'alcool à 95°, sans dépasser la température de 40 degrés pour éviter les isomérisations possibles. La solution filtrée, additionnée de 2 cm³ d'hydroquinone (antioxygène) a été mise sous atmosphère carbonique.

(1) G. Dupont et R. Uzac : Sur l'identité des acides abiétiques extraits des diverses colophanes, Bull. Soc. Chim. 2, 2, 1924.

Nous avons ensuite opéré par précipitations fractionnées par l'eau, en ajoutant successivement 20, 30, 40, 50, 60 % du volume de solvant primitif jusqu'à ce que, chaque fois, le trouble persistant fut obtenu et en laissant la cristallisation s'opérer. Chaque fraction précipitée était essorée sur toile; 10 grammes mis à la cloche à vide pendant 24 heures permettaient de calculer le poids du produit sec correspondant. Au-dessus de 60 % d'eau nous avons obtenu l'aspect laiteux pour la solution et point de nouveau précipité. Les poids et pouvoirs rotatoires des 5 fractions ainsi obtenues, que nous avons désignées par A, B, C, D, E, sont indiqués dans le tableau suivant :

Premières fractions obtenues par précipitations
successives par l'eau.

Désignation des fractions	Pouvoirs rotatoires		Poids secs grammes
	α_j	α_v	
—	—	—	—
A	—74,35	—87,55	380
B	—70,3	—82	318
C	—66,25	—77,6	210
D	—64	—77,5	160
E	—68	—78,75	240
Total			1.308

Essais avec l'ammoniaque.

5 grammes de chacune des fractions précédentes en solution dans l'alcool fort (c. 10 %), ont été traités par la solution ammoniacale; au bout de deux jours, A a donné des aiguilles caractéristiques de pimarate acide; B, C, D, des précipités blancs,

d'aspect gélatineux, solubles dans l'eau, présentant les caractères des savons.

Poursuite du fractionnement. — Chacun des produits A, B, C, D, E, a été dissous dans l'alcool à 95°, en prenant les précautions précédemment indiquées et précipité en deux portions en ajoutant successivement 20 % et 60 % d'eau. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Fractionnement de A, B, C, D, E

Désignation des fractions	Pouvoirs rotatoires		Poids secs grammes	
—	α_j	α_v	—	
A {	A ₁	—75,6	—90,6	235
	A ₂	—71	—83,3	122
B {	B ₁	—70,6	—83	201
	B ₂	—66,8	—76	87
C {	C ₁	—70,7	—83,2	161
	C ₂	—61,8	—73,5	69
D {	D ₁	—70,5	—83	80
	D ₂	—55,6	—65	66
E {	E ₁	—75	—87,5	181
	E ₂	—47,3	—54,3	30

Le tableau précédent montre que les fractions A₁, B₁, C₁, D₁, ont sensiblement les mêmes pouvoirs rotatoires, 5 grammes de chacune d'elles, recristallisés dans l'alcool à 95° ont donné des cristaux présentant l'aspect de « choux-fleurs », mais n'ont pas fourni de formes cristallines définies. Les mêmes résultats ont été obtenus avec l'acétone. Si l'on fait recristalliser les produits précédents avec les mêmes solvants additionnés d'hydroquinone, on obtient des groupements de cristaux en forme d'oursins, avec des aiguilles présentant un aspect ogival. Ces « oursins » redonnent ultérieurement la forme

« chou-fleur ». Avec les solutions ammoniacales nous avons des savons d'ammoniaque gélatineux.

Les fractions B₂, C₂, D₂, E₂, présentent une chute de pouvoir rotatoire qui s'explique par la présence d'essences ($\alpha = -40^\circ$) dans les produits de queue; ces derniers présentaient, en effet, une certaine viscosité en rendant l'essorage difficile. Pour E₁ le pouvoir rotatoire remonte; nous y reviendrons.

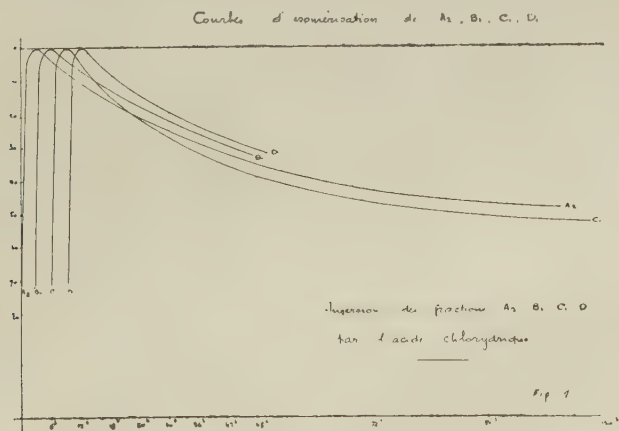
La fraction A₁, redissoute dans l'alcool fort (c. 20 %) et reprecipitée par 15 et 60 % d'eau a donné :

A _{1.1} : $\alpha_j = -78,2$	$\alpha_v = -83,8$ poids sec 40 gr.
A _{1.2} : $\alpha_j = -73,6$	$\alpha_v = -88,2$ poids sec 141 gr.

Des essais avec l'ammoniaque ont donné pour chaque fraction des aiguilles de piramate acide.

*Isomérisation de A₂, B₁, C₁, D₁,
par l'acide chlorhydrique.*

Ces fractions ayant sensiblement mêmes pouvoirs rotatoires, nous avons été amenés à étudier leur isomérisation par l'acide chlorhydrique. Des solutions à 4 % dans l'alcool à 95° ont été traitées par cet acide (2 %). Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Les courbes d'isomérisation sont pratiquement identiques; elles ont été décalées de trois heures sur la figure (Fig. 1). A partir du 3^e jour



les fractions provenant de A² et C¹ ont été seules suivies.

Isomérisation des fractions A₂, B₁, C₁, D₁ par HCl.

Durée de l'action	A ₂ (c. 4 ‰)		B ₁ (c. 4 ‰)		C ₁ (c. 4 ‰)		D ₁ (c. 4 ‰)		
	α _j	α _v	α _j	α _v	α _j	α _v	α _j	α _v	
Initialement	-71	-83,3	-70,6	-83	-70,7	-83,2	-70,5	-83	
10 m.	-28,2		-32,6		-29		-30		
20 —	-15		-20		-18		-16		
40 —	-6	-10	-10	-12,8	-9	-11	-12,4	-14,8	
60 —	-2,6		-6		-5		8		
80 —	-2		-3,2		-3,2		4		
100 —	0		-1		0		2		
120 —	0		0		0		1		
140 —	0		0		0		0		
160 —	0		0		0		0		
180 —	0		0		0		0		
200 —	0		0		0		0		
220 —	0		0		0		-1		
240 —	-1		-1		-1		-2		
260 —	-2		-2		-2,4		-2,2		
280 —	-3	-3,6	-3	-3,6	-3,6	-4,4	-3	-3,6	
300 —	-4		-4		-4,1		-4		
2 ^e j.	18 h.	-16	-19	-16,8	-19,6	-21,6	-25	-18,6	-21,4
	19 —	-17	-20	-17	-19,8	-22,2	-25,6	-19	-21,8
	25 —	-22		-21	-28			-23,8	
	26 —	-24	-27,2	-22	-25	-29	-33	-24,8	-28
	27 —	-24,6		-23		-29,6		-25,4	
3 ^e j.	42 —	-32,2	-36,8	-32,4	-37,2	-39,6	-44	-33	-38
	47 —	-35,4	-40,4			-40,4	-47		
	50 —	-36,4	-41,6			-42	-48		
4 ^e j.	66 —	-42,6	-49			-48,4	-54,4		
5 ^e j.	110 —	-49	-55,6			-53,3	-62		
7 ^e j.	137 —	-49,6	-56,8			-54,6	-63,8		
8 ^e j.	161 —	-50,6	-57,4			-55	-62,8		
10 ^e j.	209 —	-52	-58,4			-56,6	-65,2		

Les fractions B₂, C₂, D₂, E₂, isomérisées ont également donné un maximum nul. E₁ a donné un maxi-

mum égal à -2 pour α_j . Enfin, A_{11} et A_{12} étudiés de la même façon ont donné des maxima dextrogyres $\alpha_j = +4$ et $\alpha_j = +2$.

Préparation des acides en passant par les sels de soude.

Premiers essais : 10 grammes de chacune des fractions A_{11} , A_{12} , A_2 , B_1 , C_1 , D_1 , ont été traités par une solution de soude à 5 % jusqu'à réaction légèrement alcaline en présence de phénolphthaléine. Les solutions ont été étendues de deux fois leur volume d'eau distillée, et chauffées légèrement sans dépasser 40 degrés, puis mises à refroidir. A_{11} et A_{12} ont ainsi donné des précipités qui, essorés, se sont présentés sous l'aspect de paillettes nacrées caractéristiques des pimarates de soude. A_2 , B_1 , C_1 , D_1 , ont donné des sels solubles.

2° Préparation des acides pimariques : La totalité des fractions A_{11} et A_{12} a été alors neutralisée par la soude à 5 % comme il vient d'être dit. Les solutions contenant les précipités ont été décantées; ces derniers étendus de leur volume d'eau distillée, ont été redissous à chaud sans dépasser 60 degrés, puis recristallisés et essorés; une faible quantité de pimarate est ainsi restée en solution et on s'est débarrassé des savons sapiniques. Les pimarates redissous dans l'eau distillée sont traités par l'acide acétique étendu et les acides pimariques déplacés extraits par l'éther; la solution éthérée lavée au bicarbonate de soude à 1 % pour neutraliser les traces d'acide acétique entraîné est évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend par l'alcool à 95°, on précipite par l'eau et on essore. Les fractions A_{11} et A_{12} nous ont ainsi donné respectivement 6 gr. 20 et 7 gr. 7 d'un corps blanc, cristallin dans lequel nous avons pu

reconnaître au microscope des tablettes rectangulaires ressemblant aux cristaux d'acide dextropimarique.

Les pouvoirs rotatoires de ces deux fractions étaient respectivement :

$$\begin{array}{ll} \alpha_j = -56 & \alpha_v = -65,6 \\ \alpha_v = -78,7 & \alpha_v = -92,1 \end{array}$$

L'ensemble des deux fractions a été traité suivant la méthode indiquée par M. Dupont (Bull. Soc. Chim., 4^e série, t. 29, p. 718, 1921), pour séparer les acides dextro et lévopimariques. Nous avons d'abord obtenu 1 gr. 6 d'un produit bien cristallisé dextrogyre ($\alpha_j = 34,3$, $\alpha_v = 38,4$) lequel, par cristallisation acétique, nous a donné des tablettes rectangulaires fondant à 209-210° de pouvoirs $\alpha_j = +63,7$, $\alpha_v = 72,5$, s'identifiant ainsi avec l'acide dextropimarique.

Une deuxième cristallisation dans l'alcool à 87°-88° nous a donné 0 gr. 85 de cristaux lévogyres ($\alpha_j = -24,7$, $\alpha_v = -28,8$) sur lesquels nous avons étudié l'isomérisation par l'acide chlorhydrique. Mais malgré plusieurs cristallisations successives, nous n'avons pu séparer l'acide lévopimarique.

Composition des acides pimariques.

Néanmoins, il est possible de montrer que les produits obtenus sont des mélanges d'acides dextro et lévopimariques. Nous avons d'abord utilisé la méthode de Darmois (Thèse de doctorat, Paris 1910), méthode employée par M. Dupont pour déterminer la composition des acides pimariques contenus dans la gemme de pin mraïtime (Bull. Soc. chim. déjà cité).

Si un composé C est formé de deux constituants A et B et contient, par exemple, p grammes de A

et q grammes de B, la loi de Biot donne comme pouvoir rotatoire du mélange :

$$(\alpha)_c = \frac{p \cdot (\alpha)_A + q \cdot (\alpha)_B}{p + q}$$

Si on mesure $(\alpha)_A$ et $(\alpha)_B$ au moyen de deux longueurs d'onde quelconque λ_1 et λ_2 , si on porte λ_{1B} et λ_2 en abscisses, et en ordonnées les pouvoirs $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$, des constituants et du composé relatifs à chaque λ les droites A_2A_1, B_2B_1, C_2C_1 sont concourantes.

Par suite, si on est en présence de mélanges d'acides dextro et lévopimariques, les droites C_2, C_1 correspondant à ces mélanges doivent passer par le point de rencontre Ω des droites A_2, A_1 et B_2, B_1 des constituants.

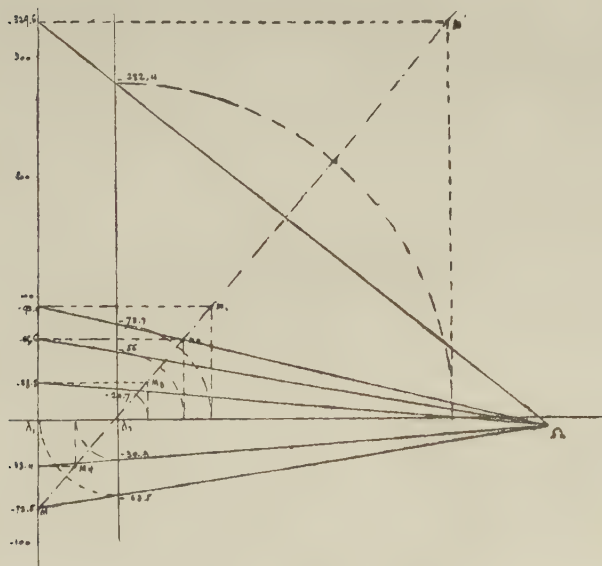


Fig 2

$\lambda_1 C_1$, $\lambda_1 A_1$, et en ordonnées $\lambda_2 A_2$, $\lambda_2 C_2$, $\lambda_2 A_2$ on voit que pour chaque mélange C des deux corps on obtient un point figuratif M du plan des xy. Posons $\lambda_1 \beta_1 = \alpha_0$; $\lambda_2 B_2 = \beta_0$; $\lambda_1 A_1 = \alpha_1$ $\alpha_2 A_2 = \beta_1$ puis $\lambda_1 C_1 = x$; $\lambda_2 C_2 = y$.

Puisque $C_1 B_1$, et $C_2 B_2$ sont proportionnels, on aura :

$$\frac{y - \beta_0}{x - \alpha_0} = C^{te}$$

On obtient ainsi une droite passant par le point (α_0, β_0) . Comme cette droite passe également le point $\alpha_1 \beta_1$ on a :

$$\frac{x - \beta_0}{x - \alpha_0} = \frac{\beta_1 - \beta_0}{\alpha_1 - \alpha_0}$$

Les points figuratifs M sont donc sur la droite d'équation :

$$\frac{x - x_0}{\alpha_1 - \alpha_0} = \frac{y - \beta_0}{\beta_1 - \beta_0}$$

La construction des points M est rapide si on prend l'une des droites $\lambda = C^{te}$ comme axe Oy. Prenons, par exemple, $\lambda_1 = 578$. Les longueurs $\lambda_1 B_1$, $\lambda_1 C_1$, $\lambda_1 A_1$, sont rabattues sur l'axe des x. Par les points ainsi obtenus on mène des parallèles à Oy. Puis, de A_2 , B_2 , C_2 , on tire les parallèles à Ox. Ces dernières coupent respectivement les précédentes aux points cherchés ainsi que l'indique la figure.

Cette construction substitue des points en ligne droite à des droites concourantes et permet de contrôler rapidement les résultats obtenus par la première méthode, surtout dans le cas particulier où les droites C_2 , C_1 , ont des pentes voisines et où il peut régner quelque incertitudes sur la position du point Ω .

Remarque. — On voit ainsi que si on porte en abscisses les pouvoirs rotatoires du composé avec

une longueur d'onde λ_1 , et en ordonnées les pouvoirs avec une deuxième longueur d'onde λ_2 , on obtient des points en ligne droite situés sur la droite d'équation (1) qui passe par les points (x_1, y_1) (x_2, y_2) , qui sont les points figuratifs des dispersions rotatoires des constituants A et B.

La méthode est en défaut si le composé C contient un troisième constituant dont la droite représentation passe par le point de concours des droites A_1 A_2 et B_1 B_2 . On est alors obligé d'appliquer la méthode avec deux nouvelles longueurs d'onde dont l'une peut être λ_1 ou λ_2 .

Dans la deuxième manière de présenter les résultats, le cas précédent correspond à celui où le point figuratif de la dispersion rotatoire du troisième constituant se trouve sur la droite joignant les points figuratifs des dispersions des premiers.

Supposons que les deux constituants A et B soient deux inverses optiques; la droite précédente passe par l'origine. Si le troisième constituant est un racémique, sa dispersion rotatoire est indéterminée. D'ailleurs, dans la deuxième représentation, le point figuratif est à l'origine des coordonnées et, quelles que soient les longueurs d'ondes employées, ce point est toujours sur la droite joignant les points qui représentent les dispersions de A à B. La méthode sera donc en défaut et ne pourra révéler la présence d'un racémique ou d'un inactif.

Les résultats précédents peuvent être retrouvés d'une façon plus symétrique. Nous désignerons par α , α_1 , α_2 , α' , α'_1 , α'_2 les pouvoirs de C, A, B, avec les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . La loi Biot donne :

$$\text{I} \begin{cases} p (\alpha - \alpha_1) + q (\alpha - \alpha_2) = 0 \\ p (\alpha' - \alpha'_1) + q (\alpha' - \alpha'_2) = 0 \end{cases}$$

La méthode de Darmon est une conséquence de l'élimination de p et q entre les équations homogènes constituant le système I. On peut remar-

quer que ce système doit admettre en p et q des solutions différentes de zéro et on sait que la condition pour qu'il en soit ainsi est que le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \alpha_1 & \alpha - \alpha_2 \\ \alpha' - \alpha'_1 & \alpha' - \alpha'_2 \end{vmatrix} \text{ soit nul}$$

et en posant :

$$\begin{aligned} \alpha &= x \\ \alpha' &= y \end{aligned}$$

on en déduit :

$$\frac{x - x_1}{x_1 - x_2} = \frac{y - y_1}{y_1 - y_2}$$

On retrouve ainsi l'équation (1) indiquée précédemment.

Supposons maintenant qu'on ait trois constituants et qu'on opère avec trois longueurs d'onde. Si p, q, r, désignent les poids de ces constituants entrant dans le mélange $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3, \alpha''_1 \alpha''_2 \alpha''_3$ leurs pouvoirs respectifs pour chaque λ , la loi de Biot conduira au système de trois équations homogènes :

$$\begin{aligned} p(\alpha - \alpha_1) + q(\alpha - \alpha_2) + r(\alpha - \alpha_3) &= 0 \\ p(\alpha' - \alpha'_1) + q(\alpha' - \alpha'_2) + r(\alpha' - \alpha'_3) &= 0 \\ p(\alpha'' - \alpha''_1) + q(\alpha'' - \alpha''_2) + r(\alpha'' - \alpha''_3) &= 0 \end{aligned}$$

$\alpha, \alpha', \alpha''$, étant les pouvoirs rotatoires du mélange pour les 3 λ . Ce système aura des solutions différentes de zéro en p, q, r, si le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \alpha_1 & \alpha - \alpha_2 & \alpha - \alpha_3 \\ \alpha' - \alpha'_1 & \alpha' - \alpha'_2 & \alpha' - \alpha'_3 \\ \alpha'' - \alpha''_1 & \alpha'' - \alpha''_2 & \alpha'' - \alpha''_3 \end{vmatrix} \text{ est nul}$$

Ce déterminant peut s'écrire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \alpha_1 & \alpha_1 - \alpha_2 & \alpha_2 - \alpha_3 \\ \alpha' - \alpha'_1 & \alpha'_1 - \alpha'_2 & \alpha'_2 - \alpha'_3 \\ \alpha'' - \alpha''_1 & \alpha''_1 - \alpha''_2 & \alpha''_2 - \alpha''_3 \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{par soustraction des} \\ \text{éléments correspondants} \end{array}$$

Si l'on pose $\alpha_1 = X_1 \quad \alpha'_1 = Y_1 \quad \alpha''_1 = Z_1$ il devient

$$\begin{vmatrix} X - X_1 & X_1 - X_2 & X_2 - X_3 \\ Y - Y_1 & Y_1 - Y_2 & Y_2 - Y_3 \\ Z - Z_1 & Z_1 - Z_2 & Z_2 - Z_3 \end{vmatrix} = 0$$

C'est l'équation d'un plan. Si nous appelons point

figuratif de la dispersion spatiale d'un constituant le point de coordonnées $x_1 \ y_1 \ z_1$, nous voyons que ce plan passe par les trois points de coordonnées : $x_1 \ y_1 \ z_1$, $x_2 \ y_2 \ z_2$, $x_3 \ y_3 \ z_3$. Son équation sera de la forme $Ax + By + Cz + D = 0$, et des mesures sur quatre portions de compositions distinctes du composé pourront servir à déterminer les coefficients A, B, C, D.

La méthode sera en défaut si le composé contient un quatrième constituant dont la dispersion spatiale soit dans le plan précédent.

On verrait de même qu'avec n constituants, si on prenait n longueurs d'onde distinctes, le point figuratif correspondant au composé décrirait un plan dans une multiplicité à n dimensions. Mais au-dessus de trois constituants, la méthode n'est guère susceptible d'applications pratiques.

Isomérisation par l'acide chlorhydrique

M. Dupont a montré (Bull. Soc. chim. déjà cité) que si on soumet à froid un mélange d'acides pimariques en solution alcoolique à l'action de l'acide chlorhydrique (1 à 2 % du volume de la solution), l'acide dextropimarique ne subit aucune transformation.

Pour l'acide lévopimarique, le pouvoir rotatoire baisse, passe par un minimum $\alpha_j = -76,4$, $\alpha_v = 87,6$, puis remonte lentement pour atteindre asymptotiquement une valeur voisine de $\alpha_v = -95$. L'acide lévopimarique est donc seul isomérisé pour donner finalement un acide β pimarabiétique identique à l'acide abiétique de Schultz $\alpha_v = -100,1$, en passant au minimum par l'intermédiaire d'un premier acide (α -pimarabiétique) de pouvoirs $\alpha_v = -76,4$, $\alpha_v = -87,6$.

Donc, si nous sommes en présence d'un mélange de poids p contenant initialement x gr., d'acide dex-

tro et (p-x) gr. d'acide lévopimarique et si nous soumettons ce mélange à l'action de l'acide chlorhydrique, la loi de Biot et la mesure des pouvoirs rotatoires avant l'action, au minimum, et pour la valeur asymptotique nous permettront dans chaque cas de calculer la quantité x d'acide dextro contenue dans le mélange et les nombres ainsi obtenus devront être les mêmes.

Isomérisation de la fraction lévopimarique
contenue dans le mélange

Temps	Pouvoirs rotatoires
initialement	— 24,7
15 min	— 6,1
30 —	— 1,1
55 —	+ 6,7
75 —	+ 11,7
105 —	+ 16,4
140 —	+ 20,6
180 —	+ 25,9
240 —	+ 25,9
20 heures	+ 17,1
25 —	+ 17,1
44 —	+ 17,1

Le tableau précédent indique les résultats obtenus pour une fraction de 0 gr. 85 dissoute dans l'alcool à 95° et soumise à l'action de 2 % d'acide chlorhydrique.

On avait donc initialement :

$$- 24,7 = \frac{x \cdot 63,5 + (0,85 - x) (-282,4)}{0,85}$$

x=0 gr. 63.

Pour la transformation en β pimarabiétique :

$$17,1 = \frac{x \cdot 63,5 + (0,85 - x) (-100,1)}{0,85}$$

x=0 gr. 61.

(—100,1 est le pouvoir rotatoire de l'acide abiétique de Schultz).

Ces résultats nous semblent suffisants pour montrer que les mélanges pimariques obtenus étaient constitués d'acides dextro et lévopimarique, les différences trouvées pour les différentes valeurs de x étant compatibles avec les erreurs d'expérience. Notons, en effet, qu'une erreur de lecture d'une division au polarimètre entraînait une différence pour $[\alpha]$ de $0^{\circ}4$.

Composition des acides pimariques

Si nous prenons $x=0$ gr. 63, nous voyons que 85 gr. de mélange contiennent 63 gr. d'acide dextro et 22 gr. d'acide lévopimarique, soit environ 74 % de dextro et 26 % de lévo.

Les acides pimariques extraits de la gemme de *pinus laricio* sont donc plus riches en « dextro » que ceux du pin maritime (74 % au lieu 63 %).

Etude physico-chimique de l'isomérisation

Nous avons cherché si la réaction d'isomérisation se comportait comme une réaction monomoléculaire, c'est-à-dire si, en vertu de la loi d'action de masse elle vérifiait la relation :

$$\text{Log } \frac{x_0}{x} = k (t-t_0)$$

x_0 étant la concentration en acide lévopimarique à l'époque t_0 ; x la concentration à l'instant t .

D'après la loi de Biot, on doit avoir dans la première partie de l'expérience (entre l'instant initial et le minimum) :

$$\alpha = x (-282,4) + (1-x) (-76,4)$$

en supposant l'action sur une molécule de lévopimarique. On en tire :

$$x = -\frac{(\alpha) + 76,4}{206} \text{ et } k' = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{(\alpha_0) + 76,4}{(\alpha) + 76,4}$$

avec $k' = k \times 0,4343$.

Nous avons laissé de côté la période troublée correspondant aux 15 premières minutes. Les pouvoirs rotatoires de l'acide lévopimarique isomérisé ont été calculés par la loi de Biot en prenant comme proportion dans le mélange 0 fr. 63 de dextro et 0 gr. 22 de « lévo ». Nous avons ainsi trouvé d'après le tableau d'isomérisation

$t - t_0$	(α_j) calc.	K'
0	— 205,4	
15	— 185,6	0,00482
40	— 155,7	0,00528
60	— 136,1	0,00554
90	— 118,5	0,00540
125	— 102,1	0,00557

La constance est satisfaisante, sauf pour la première période.

Les acides sapiniques

Nous avons vu que dans un premier essai avec la soude A_2 , B_1 , C_1 , D_1 , ont donné des savons solubles; d'autre part, après extraction des acides pimariques les solutions restantes de A_{11} et A_{12} contenaient également des sapinates solubles (ces deux dernières solutions ont été réunies). Nous avons alors préparé les sels de soude avec 40 gr. de chacune des fractions A_2 , B_1 , C_1 , D_1 , comme il a été dit précédemment, puis des solutions correspondantes de A_{11} et A_{12} ; de A_2 B_1 C_1 D_1 , nous avons précipité des sels sapiniques en ajoutant un excès de soude; par cette méthode on élimine ainsi les produits d'oxydation. Les savons obtenus ont été essorés sur toile, redissous dans leur volume d'eau puis traités par l'acide acétique étendu; les acides déplacés ont été extraits à l'éther; les solutions étherées évaporées dans le vide ont donné des pro-

duits blancs micro-cristallins; une nouvelle cristallisation dans l'acétone additionnée d'hydroquinone nous a permis d'obtenir de nouveaux cristaux blancs dont les pouvoirs rotatoires sont indiqués dans le tableau suivant :

Désignation des portions	A ₁₁ et A ₁₂	A ₂	B ₁	C ₂	D ₁
$[\alpha]_j$	— 68	— 68	— 67,2	— 67,5	— 67,5
$[\alpha]_j$	— 78,5	— 78,5	— 78 2	— 78,2	— 78,2

Ces différentes fractions sont donc pratiquement identiques au point de vue du pouvoir rotatoire. Leur point de fusion est 148-150°.

Formes cristallines

L'étude des cristallisations dans l'acétone nous a permis de suivre au microscope la formation des cristaux en « chou-fleur ». Tout d'abord les différentes fractions du tableau précédent ont donné un type unique de cristaux en forme de « hache ». Vus de face ces cristaux sont rectangulaires; les faces antérieure et postérieure sont courbes; ils présentent un profil lenticulaire formé d'un dièdre à deux faces sensiblement égales. Lorsque la dimension b du rectangle devient prépondérante elle cesse d'être rectiligne et s'incurve; on obtient ainsi une forme « tonneau »; puis, finalement des aiguilles d'aspect ogival.

Nous avons pu ainsi observer toute une série d'intermédiaires entre le type en « haché » et le type « ogival » (fig. 4).

Sur de gros cristaux en « hache » viennent se déposer des plus petits de même forme, ou en aiguilles; on obtient peu à peu des « oursins » dont les contours s'estompent pour donner finalement la forme « chou-fleur ».

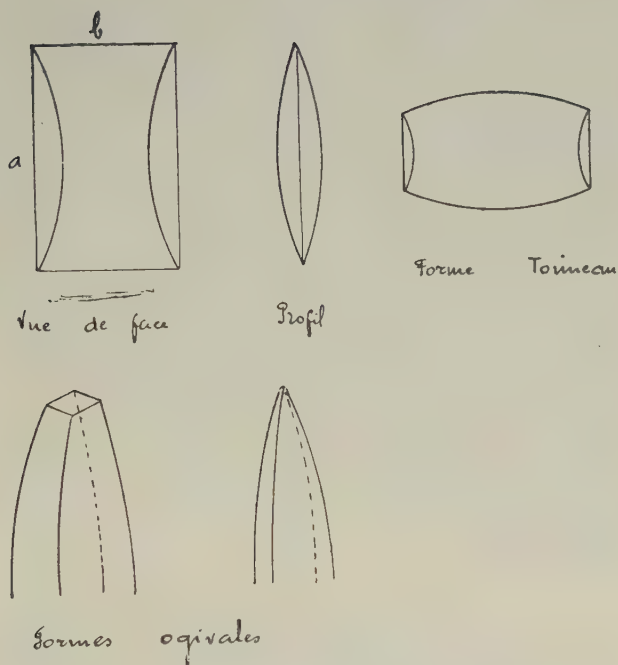


Fig. 4

Nous ajouterons que ces différents stades n'ont pu être observés que dans les solutions additionnées d'hydroquinone et pour lesquelles la concentration en acides sapiniques n'excédait guère 10 % (cristallisation lente); dans les autres les premiers cristaux déposés avaient d'emblée la forme de « choux-fleurs ». Cela semblerait donc indiquer que cette forme est due à la formation rapide d'un grand nombre de cristaux accompagnés de leurs produits d'isomérisation et peut-être d'oxydation.

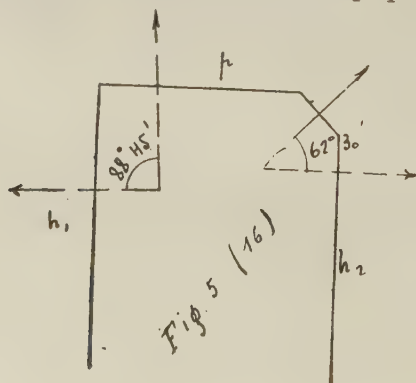
Or, pendant que nous poursuivions nos travaux sur la gemme de Laricio, M. Dupont découvrait dans la gemme d'Alep (« Sur les constituants cristallisés de la gemme d'Alep », communication à la Société des sciences physiques de Bordeaux, 28 février et

2 avril), la présence d'un acide térébenthénique primaire, qu'il appelait α -alépique, de pouvoirs rotatoires $\alpha_j = 66,2$; $\alpha_v = 77,4$; $D = 1,1691$ fondant à 149-151 degrés. Cet α -alépique cristallise en prismes orthorhombiques à base hexagonale; il s'isomérisé par l'acide chlorhydrique pour donner un acide alé-pabiétique dextrogyre. L'angle des normales des faces m. est 47 degrés 92. soit 132° environ pour le rectiligne du dièdre formé par ces deux faces. A côté de cet α -alépique, M. Dupont a encore trouvé une forme β ($\alpha_j = -68,8$; $\alpha_v = -80,3$) avec des faces p. presque perpendiculaires aux faces h et qu'il considère comme une solution solide d'alépa-biétique et d'abiétique, isomorphe du premeir.

Or, en isomérisant des fractions de B_1 et C_1 par l'acide chlorhydrique, en neutralisant ce dernier par une quantité exactement calculée de soude lorsque le pouvoir rotatoire est arrivé au minimum (pratiquement 0 degré), nous avons obtenu après précipitation par l'eau et cristallisation dans l'acétone de beaux cristaux de même forme que ceux du β -alépique et de pouvoirs $\alpha_j = -41,2$; $\alpha_v = -46,5$.

Une deuxième cristallisation dans l'acétone nous a donné une forme pure de pouvoirs $\alpha_j = -83,1$; $\alpha_v = -98,1$, et fondant à 161-163°.

Ces cristaux présentent une face p. presque per-



pendiculaire à la face h , et une petite facette a sur l'arête du dièdre formé par p . et h_2 . Nous avons trouvé pour angle des normales des faces h_1 et p . 88 degrés 45 (88 degrés 49 dans la forme α) et 62 degrés 30 pour angle des normales aux faces a , et h . (fig. 5).

En isomérisant « à môt » par l'acide chlorhydrique des fractions de A_2 , B_1 , C_1 , nous avons obtenu après trois cristallisations successives dans l'alcool fort, de très beaux cristaux d'acide abiétique dont certains présentaient un dôme sur la face p .

MM. Manville et Desalbres ont ainsi pu établir que ce que l'on était convenu jusqu'ici de désigner par une face p . était en réalité une face o , l'angle des normales de cette face et de h , étant 70 degrés 3. L'angle des normales de la deuxième face du dôme (face a) avec la face h_2 faisant un angle de 62°20, est pratiquement identique à celui des normales correspondantes dans la forme β , précédemment obtenue.

L'isomérisation par l'acide chlorhydrique des fractions A_2 , B_1 , C_1 , C_1 , ayant donné des minima nuls, il en résulte qu'on doit avoir au minimum un produit dextrogyre mêlé à la forme α -alépique non encore isomérisée, mais nous n'avons pu isoler ce corps qui reste dans les eaux mères avec les produits d'oxydation; il correspond à la forme alépa-biétique signalée précédemment.

Des résultats analogues ont déjà été obtenus par M. Dupont, avec la gemme d'Alep, mais avec des minima négatifs plus éloignés de zéro (—13 degrés). M. Dupont a, d'ailleurs, obtenu ensuite des eaux mères dextrogyres (+15 degrés), mais n'a pu isoler le constituant principal, celui-ci étant souillé d'une trop grande quantité de produits d'oxydation. La comparaison des minima (—13 degrés et 0 degré) obtenus dans des conditions analogues pour la gemme d'Alep et celle de Laricio, semble montrer que

l'alepabiétique obtenu par isomérisation est, soit en plus grande quantité, soit avec un plus fort pouvoir rotatoire dans la gemme de Laricio.

Analogies avec les acides sapiniques du pin d'Alep

Les résultats précédents montrent une analogie frappante entre les acides sapiniques de la gemme de Laricio et ceux du pin d'Alep. Cependant, nous n'avons pu obtenir de cristaux directement mesurables de la forme α pour les fractions A_2 , B_1 , C_1 , D_1 . Un nouvel essai sur la fraction E 1, nous a donné en passant par les savons sapiniques des cristaux en « hache » de pouvoirs $\alpha_j = -67,5$, $\alpha_v = -78,5$ fondant vers 148-150 degrés, par suite ayant mêmes pouvoirs et même point de fusion que ceux déjà obtenus avec A_2 , B_1 , C_1 , D_1 , et dans ces cristaux nous avons pu mesurer l'angle des faces m. La moyenne des mesures faites sur plusieurs cristaux nous a donné 49 degrés pour angle des normales, soit 131 degrés pour le rectiligne de ces faces, alors que les nombres correspondants pour l' α -alépique soit respectivement 47 degrés 92 et 132 degrés 08.

Les différences trouvées sont compatibles avec les erreurs d'expériences et on peut admettre que les cristaux en « hache » sont vraisemblablement la forme prismatique à base hexagonale correspondant à l' α -alépique, forme dans laquelle les faces h_1 et h_2 se sont incurvées et se coupent suivant une arête qui remplace la face p, les faces m subsistant seules (fig.6). L'étude des formes cristallines des acides de la colophane d'Alep nous confirmera encore dans cette hypothèse. Nous ferons remarquer, d'autre part, que les produits correspondant à la forme α alépique ont des pouvoirs rotatoires légèrement supérieurs à ceux de cette dernière (-68 degrés environ au lieu de -66 degrés 2) ce qui permet de penser qu'ils contiennent déjà de l'alepabiétique et



Fig. 6 (18)

peut-être un autre sapinique, lesquels empêchent la formation des cristaux prismatiques.

La forme alépabiétique mélangée d'abiétique et de lévopimarique, semble d'ailleurs se retrouver dans les produits de queue, puisque nous avons vu le pouvoir de E_1 remonter à -75° . D'autre part, en passant par les savons sapiniques, la fraction B_2 nous a donné un produit blanc cristallisé de pouvoirs :

$$\alpha_j = -77.5 \quad \alpha_v = -91.2$$

L'évolution vers ces formes plus lévogyres, est vraisemblablement due à la présence de plus en plus grande d'alépabiétique accompagné d'abiétique, mais ce dernier doit être en faible quantité puisque des solutions de E_1 et B_2 traitées par la soude n'ont pas donné le précipité de sel acide caractéristique de l'acide abiétique (M. Dupont).

Donc, si ce dernier sel se trouve dans la solution, il y est en trop faible proportion pour précipiter et reste dissous dans les sels d'acides sapiniques.

Composition de la gemme de Laricio

Les résultats précédents montrent que 2 kilos de galipot sec contiennent environ 15 gr. d'acides pimariques, soit 0,75 %. Le reste est constitué par des acides sapiniques et leurs produits d'isomérisation (acide alépabiétique et acide abiétique) avec des traces d'essence. L'isomérisation des produits secs obtenus et les formes cristallines montrent d'ailleurs que ce reste est constitué pour la plus grande partie d'un acide s'identifiant avec l'acide α -alépique, lequel est probablement mélangé à un autre constituant primaire isomorphe du précédent et qui empêche d'obtenir des formes cristallines régulières.

*Comparaison avec les résultats de Tschirch
et Schmidt*

L'examen des courbes relatives à l'isomérisation des acides sapiniques, par l'acide chlorhydrique nous montre immédiatement pourquoi ces auteurs ont obtenu des acides optiquement inactifs. On voit en effet qu'en soumettant les acides sapiniques à l'action de l'acide chlorhydrique à très faible dose (2 %), on obtient rapidement des minima nuls. Tschirch et Schmidt, en utilisant l'acide chlorhydrique dans le traitement des sapinates de soude, obtenaient donc des acides sapinabiétiques et non des acides térébenthéniques primaires. Ajoutons d'autre part que ces chercheurs obtenaient les acides précédents après un nombre parfois considérable d'extractions (plusieurs centaines), de sorte que les substances ainsi recueillies devaient nécessairement contenir une grande proportion de produits d'oxydation inactifs.

ISOMERISATION PAR LA CHALEUR DES ACIDES RESINIQUES

Etude des constituants cristallisés de la colophane d'Alep.

Dans des travaux antérieurs, M. G. Dupont (1) a tout d'abord montré que l'acide lévopiramique s'isomérise sous l'influence de la chaleur ou de l'acide chlorhydrique en acide abiétique en passant par un intermédiaire, l'acide pimarabiétique.

Puis, MM. Dupont et Uzac (2) ont trouvé que les acides térébenthéniques primaires contenus dans diverses colophanes donnaient par l'action de HCl un même acide abiétique.

Enfin, dans leurs études des gemmes de pin pignon et de pin maritime, MM. Dupont et Dubourg (3) et (4), ont réussi à séparer des acides térébenthéniques primaires (acides pinéique, α et β sapiniques) qui, sous l'influence de la chaleur ou de HCl, s'isomérisent en acides abiétiques en passant par un stade intermédiaire (acides pinéabiétique et sapinabiétique).

D'autre part, dans la deuxième partie de ce tra-

(1) G. Dupont : Les constituants cristallisés de la gemme de pin maritime. I. Les acides pimariques. (Bull. Soc. chim., 20, 5, 1921.)

(2) G. Dupont et R. Uzac : Sur l'identité des acides abiétiques extraits des diverses colophanes. (Bull. Soc. chim., 2, 2, 1924.)

(3) G. Dupont et J. Dubourg : Sur les constituants acides de la résine du pin pignon (*Pinus pinéa*). (Bull. Soc. chim., 29, 1926.)

(4) G. Dupont et J. Dubourg : Bulletin de l'Institut du Pin (15 mai 1926).

vail, nous verrons que la pyrogénéation de l'acide abiétique de Schultz, effectuée à 190-200°, et sous un vide de 20^m/_m, conduit à des formes dextrogyres qui sont des solutions solides de l'acide abiétique et pyroabiétique. Il était donc intéressant de voir si dans l'une des colophanes usuelles, il n'était pas possible de mettre en évidence la présence d'un acide primaire et de ses produits d'isomérisation (acides intermédiaire et abiétique).

La gemme de pin maritime contient quatre acides : un acide dextropimarique stable vis-à-vis des agents d'isomérisation, puis un acide levopimarique, et deux acides sapiniques (α et β) isomérisables sous l'action de la chaleur. La colophane de Bordeaux doit donc contenir les quatre acides ci-dessus mentionnés, trois acides intermédiaires provenant du lévopimarique et des deux sapiniques, puis de l'acide abiétique, terme final d'isomérisation, soit, en tout, huit acides; la température d'obtention de la colophane étant de 150° environ, celle-ci ne doit pas contenir d'acide pyroabiétique.

Cette complexité dans la composition nous a été révélée par les essais de séparation que nous avons tentés sur cette colophane; ces essais n'ont donné aucun résultat intéressant et nous avons dû les abandonner. Mais M. Dupont a montré que le constituant dominant dans le galipot de la gemme d'Alep était l'acide alépique; celui-ci est accompagné d'un de ses produits d'isomérisation, l'acide α -alépique qui est un alépabiétique. La colophane d'Alep était donc seule susceptible de nous permettre la vérification expérimentale de la généralisation de la méthode de Darmois indiquée antérieurement dans cette étude; elle est en effet la plus simple de toutes du point de vue de sa composition en acides résiniques; la température de formation de l'acide pyroabiétique (190-200°) est notablement supérieure à celle d'obtention de la colophane (150°), de

sorte que selon toute probabilité, la colophane d'Alep devait contenir les acides alépique, alépabiétique et abiétique. Les résultats de nos recherches ont été conformes à ces prévisions.

PARTIS EXPÉRIMENTALE

Des savons de soude ont été préparés à partir de 45 gr. de colophane d'Alep, dissous à chaud dans 250 cc. d'eau distillée et fractionnés d'abord en deux parties A et B, la fraction A correspondant à la partie insoluble à froid dans les 250 cc. d'eau distillée. La fraction A a été à son tour divisée en deux autres A_1 et A_2 par le même procédé et avec 125 cc. d'eau distillée. Les savons ainsi obtenus ont été traités par l'acide acétique étendu afin de régénérer les acides correspondants. Ceux-ci ont été essorés, séchés sous vide au bain-marie, puis mis à cristalliser dans l'alcool à 95°. A_1 a ainsi donné des cristaux lenticulaires, bientôt accompagnés de gouttes huileuses et de produits d'oxydation, malgré l'emploi d'hydroquinone comme antioxygène dans les solutions alcooliques; l'étude de ce produit n'a pas été poussée plus loin.

Le savon A_2 a donné 23 gr. 012 de cristaux lenticulaires de pouvoirs rotatoires :

$$(\alpha)_j = -37^{\circ}28 \quad (\alpha)_v = -44^{\circ}37 \quad (\alpha)_l = -82^{\circ}5$$

Ces cristaux, remis en solution dans l'alcool fort, se sont oxydés rapidement et l'étude a dû en être abandonnée.

Les acides déplacés à partir du savon B ont été dissous dans l'alcool à 95° et les cristaux obtenus fractionnés par cristallisations successives, ainsi que l'indique le tableau suivant. Pour chaque fraction, nous avons indiqué le poids recueilli, le point de fusion et les pouvoirs rotatoires pour les raies jaune, verte et indigo, de la lumière au mercure filtrée par des verres ayant les couleurs sus-indiquées.

B₁

P = 10 grammes F = 157-159° [α]_j = — 42 [α]_v = — 46,7 [α]_i = — 85,9
--

B₁₁

P = 5 gr. F = 159-160° [α]_j = — 54,5 [α]_v = — 61 [α]_i = — 123,4
--

B₁₂

P = 1 g 4 F = 156-158° [α]_j = — 44,7 [α]_v = — 51,8 [α]_i = — 98,3

B₁₁₁

P = 2 g 374 F = 160-162° [α]_j = — 69,7 [α]_v = — 79,3 [α]_i = — 166
--

B₁₁₂

P = 0 g 879 F = 159-160° [α]_j = — 29,3 [α]_v = — 33,8 [α]_i = — 57

B₁₂₁

P = 1 g 125 F = 156-158° [α]_i = — 49 [α]_v = — 57,4 [α]_j = — 117,3
--

B₁₂₂

P = 0 g 215 Cristaux blancs forme chou-fleur Savon de soude Donne cristaux caracté- ristiques de pimarates
--

B₁₁₁₁

P = 1 g 230 F = 163-165° [α]_j = — 79,6 [α]_v = — 91 [α]_i = — 177,7
--

B₁₁₁₂

P = 0 g 678 F = 162-164° [α]_j = — 41,3 [α]_v = — 46 [α]_i = — 96,9

B₂

P = 5 g 2
F = 151-153°
$[\alpha]_j = - 7,9$
$[\alpha]_v = - 9,3$
$[\alpha]_i = - 20,8$

B₂₁

P = 2 g 534
F = 152-153°
$[\alpha]_j = - 6,78$
$[\alpha]_v = - 8,6$
$[\alpha]_i = - 16,8$

B₂₂

Produits huileux
et oxydé,
mal cristallisé

B₂₁₁

3 sortes de cristaux :
Forme tonneau F = 151-152°
Forme alépique F = 148-150°
Forme alépabiétique F = 154-156°
Pouvoirs rotatoires non étudiés

B₂₁₁₁

P = 0 g 875
Deux sortes de cristaux :
Forme alépique F = 148-150°
Forme alépabiétique F = 154-156°
Mélange $\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_j = + 12,8 \\ [\alpha]_v = + 15,1 \\ [\alpha]_i = + 29 \end{array} \right.$

B₂₁₁₁₁

P = 0 g 785. Mêmes formes que B ₂₁₁₁
Alépique F = 148-149°
Alépabiétique F = 155-156°
$[\alpha]_j = + 19,1$ $[\alpha]_v = + 22,3$ $[\alpha]_i = + 38,9$

2 Nouvelles cristallisations de B₂₁₁₁₁ ont donné

B211111

$P = 0.3384$

Forme alépique F = 147-148°

Forme alépabiétique F = 151-153⁰

$$\alpha_j = + 21,3 \quad \alpha_v = + 23,9$$

B2111111

P = 0 g 2350

Forme alépique F = 146-147°

Forme alépabiétique F = 151-152⁰

$$\alpha_j = -22,1 \quad \alpha_v = +24,3$$

Formes cristallines

La fraction B¹ et tous ses dérivés indiqués dans le tableau possèdent le facies abiétique avec des cris-

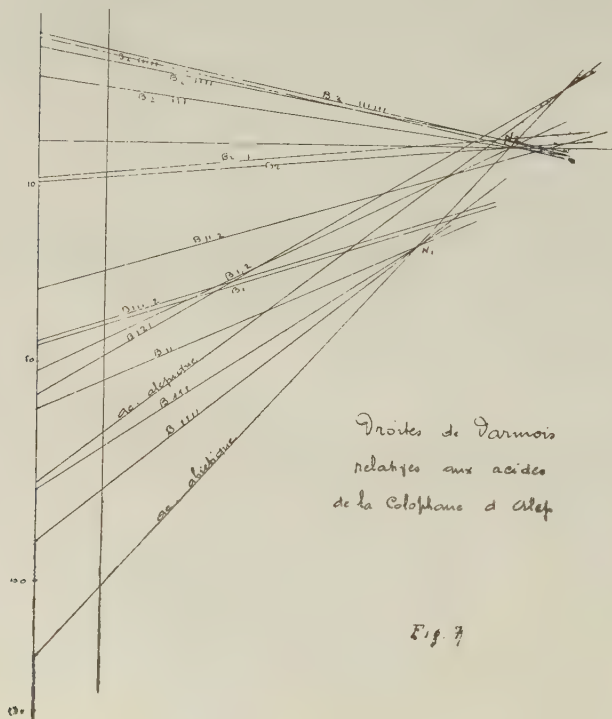


Fig. 7.

taux triangulaires évoluant rapidement avec B_{II} , B_{III} , B_{IIII} , vers les formes alépabiétiques et abiétiques signalées par M. Dupont (Confér. 1923, p. 36). Les cristaux de B_2 et B_{2I} sont en forme de « hache » ou de « tonneaux », analogues à ceux que nous avons déjà signalés chez les acides primaires de la gemme de Laricio, puis B_{2II} présente simultanément les formes « tonneau, alépique et alépabiétique » séparables à la pince et fondant respectivement à $151-152^\circ$; $148-150^\circ$ et $154-155^\circ$; B_{2III} B_{2IIII} ne contiennent plus que les formes alépique et alépabiétique. Les facies cristallins montrent donc que nous sommes probablement en présence de trois acides; l'acide alépique, l'acide alépabiétique et l'acide abiétique; il pourrait peut-être encore y avoir de l'acide pyroabiétique, produit d'isomérisation de l'acide abiétique par la chaleur et qui syncristallise avec ce dernier. On voit, d'autre part, que le type cristallin des fractions obtenues dépend certainement de la prépondérance de l'un des constituants dans le mélange. Pour les fractions de tête, les moins solubles dans l'alcool, les acides alépabiétique et abiétique dominent et imposent leur forme; lorsque leur proportion diminue, on a un type mixte constitué par la forme « tonneau » ou en « hache », puis, finalement le facies alépique.

Recherche des mélanges d'acides

Afin de voir s'il était possible de mettre en évidence des mélanges de deux et de trois acides, nous avons d'abord utilisé la méthode de Darmois, puis celle indiquée par nous pour un mélange de trois constituants.

Le graphique ci-joint montre que les droites de Darmois relatives aux cristaux B_{II} , B_{III} , B_{IIII} , concourent en un point situé sur la droite de l'acide abiétique. Ces fractions peuvent donc être considé-

rées comme des solutions solides d'acides alépabiétique et abiétique, et nous avons là une nouvelle preuve de ce que les acides intermédiaires entre les térébenthéniques primaires et l'acide abiétique, constituent des espèces chimiques bien définies, ainsi que l'ont déjà prouvé MM. Dupont et Dubourg (1).

En ce qui concerne les mélanges de trois acides, on sait que les pouvoirs rotatoires relatifs aux trois raies jaune, vert, et indigo, doivent vérifier l'équation d'un plan

$$A(\alpha)_j + B(\alpha)_v + C(\alpha)_i = D$$

et en posant : $\frac{B}{A} = m$ $\frac{C}{A} = n$ $\frac{D}{A} = p$

$$(\alpha)_j + m(\alpha)_v + n(\alpha)_i = p \quad (1)$$

Pour déterminer m , n , p , nous nous sommes servis des trois fractions : B_{12} , B_{12} , B_2 qui ont donné :

$$m = -0,875 \quad n = 0,010 \quad p = -0,057$$

Les pouvoirs des fractions B_{21} , B_{121} , B_{112} et B_{2111} , substituées dans la relation (1), donnent respectivement pour valeur de la constante

$$p : -0,58, 0,10, 0,23, -0,11, -0,02.$$

Or, une erreur de lecture d'une division du vernier au polarimètre conduit à une erreur de $0^{\circ}125$ sur $(\alpha)_j$ et $(\alpha)_v$; le coefficient m est voisin de -1 , de sorte qu'en définitive on peut commettre une erreur de $0^{\circ}25$ dans le calcul du premier membre de la relation (1). Les résultats précédents permettent donc de considérer les fractions ci-dessus, sauf peut-être B_{21} comme des mélanges de trois acides.

Quant aux cristaux de tête tels que B_1 , B_{11} , B_{111} , B_{1111} et B_{1112} ils donnent respectivement pour valeurs de p : 1,66, 2,37; 1,9, 1,77, 1,99, et ne vérifient plus l'équation du plan (1). L'analyse optique de Darmois nous a d'ailleurs déjà montré que

(1) G. Dupont et Dubourg : Bulletin de l'Institut du Pin (15 mai 1926).

B₁₁, B₁₁₁ et B₁₁₁₁ étaient formés de deux constituants. Il est maintenant possible d'avoir une vue d'ensemble sur la marche des différents fractionnements obtenus au cours de cette étude.

1° *Savons*. — Les savons abiétiques se concentrent dans les fractions les plus solubles; les fractions moins solubles contiennent donc surtout des alépates et alépabiétates de soude, d'où l'oxydation rapide des acides déplacés de ces derniers puisque l'acide alépique est extrêmement oxydable à l'air.

2° *Cristallisations successives*. — Par ordre de solubilités décroissantes dans l'alcool fort, les différents acides trouvés peuvent être rangés ainsi : acide alépique, acide alépabiétique, acide abiétique. Les premières précipitations seront donc surtout riches en acide abiétique et alépabiétique, tandis que les eaux mères contiendront des acides alépabiétique et alépique avec prédominance de ce dernier. Les cristallisations successives poursuivies sur les fractions de tête donneront donc des produits de plus en plus lévogyres, puisque de plus en plus riches en acide abiétique; celles qui seront continuées sur un mélange d'alépabiétique et d'alépique donneront des précipités contenant des proportions croissantes d'alépabiétique, d'où l'évolution vers des formes dextrogyres ainsi que le montrent le tableau et le graphique.

La considération du graphique relatif aux droites de Darmois des différentes fractions montre que B₂, B₂₁, B₂₁₁₁, B_{2 111}, évoluent vers des formes dextrogyres. Les droites correspondantes tendent à passer par un point nodal N₂ situé sur la droite de l'acide alépique, mais beaucoup moins net que le point N₁ relatif aux mélanges d'alépabiétique et d'abiétique. Ces fractions de queue évoluent vers des mélanges de deux constituants, mais beaucoup plus lentement que les fractions de tête.

Il résulte donc de cette étude sommaire que nous avons pu donner une vérification expérimentale de la généralisation de la méthode de Darmois pour des mélanges à trois constituants et que, d'autre part, les acides contenus dans la colophane d'Alep se présentent bien comme des solutions solides, ainsi que l'avait déjà signalé M. Dupont (1) dans son étude des constituants cristallisés de la gemme d'Alep.

(1) G. Dupont : Conférence 1923.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACIDE ABIETIQUE

Préparation. — Principe de la méthode.

Les acides primaires de la colophane d'Alep sont isomérisés en acide abiétique par l'acide chlorhydrique. On prépare ensuite l'abétiate acide de soude $3\text{ C}^{20}\text{ H}^{30}\text{ O}^2$, $\text{C}^{20}\text{ H}^{29}\text{ O}^2$, Na (1) d'où on régénère l'acide par déplacement à l'aide de l'acide acétique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2 kilos 500 de colophane d'Alep étaient dissous à chaud dans 545 d'alcool à 95° et additionnés de 125 cc. d'acide chlorhydrique. On portait longtemps à l'ébullition dans un grand ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Lorsqu'il n'y avait plus trace de matières solides dans la solution, le volume de celle-ci était rapidement mesuré et un quart était neutralisé par de la soude en présence de phtaléine du phénol. La liqueur neutre était versée dans la solution non traitée, et au bout d'un quart d'heure environ tout se prenait en masse par suite de la formation rapide du sel acide. Celui-ci était alors passé à la presse, lavé à l'alcool, puis de nouveau pressé; on se débarrassait ainsi des impuretés (résènes, pimarates de soude) solubles dans l'alcool, et on ob-

(1) G. Dupont et Desalbres Bulletin Institut du Pin, n° 22, mars 1926.

tenait finalement 2.167 gr. de sel acide blanc, compact.

50 gr. pulvérisés et chauffés dans un ballon sous le vide ont donné 41 gr. 9 de produit sec, ce qui, pour 2 kilos 167 donne 1.816 gr. de sel acide sec, soit un rendement de 72,64 %, ou approximativement de 73 % de la colophane employée.

Le sel acide était ensuite dissous à chaud dans l'alcool à 95° (c. 20 %) et traité par l'acide acétique (2); notons ici que, pour déplacer complètement le sodium engagé dans la molécule complexe, il fallait environ six fois la quantité d'acide acétique prévu par la théorie (3) (30 % en poids de la quantité de sel acide mise en expérience).

L'opération était effectuée dans un ballon de un litre avec un réfrigérant à reflux, et chaque fois, on traitait environ 200 gr. de sel acide; on portait à l'ébullition pendant deux heures, puis le contenu du ballon était filtré et mis dans un cristallisateur; au bout de 24 heures, on constatait un dépôt abondant de cristaux d'acide abiétique. Ces cristaux étaient essorés et l'acide resté en solution dans les eaux-mères était précipité par l'eau. On essorait dès que le trouble persistant était obtenu; une addition d'eau plus considérable risque de provoquer le « trouble laiteux » et les liquides à essorer bouchent les filtres, de sorte qu'on risque de perdre une quantité notable d'acide abiétique. En prenant ces pré-

(2) L'emploi de l'acide acétique est d'autant plus indiqué que dans une étude des rendements en sel acide, MM. Dupont, Desalbres et Bernette ont montré (Communication des Sciences physiques de Bordeaux, 12 février 1925) que les rendements obtenus en utilisant l'acide chlorhydrique étaient fonction de la durée de chauffe, et pour une concentration en HCl déterminée, les courbes $R = f(t)$ présentaient des maxima très nets avec des durées inférieures à 1 heure correspondant aux maxima.

L'emploi de l'acide chlorhydrique risque donc de diminuer la quantité de sel acide et par suite le rendement en acide abiétique.

(3) Le sel acide a en effet pour formule $(C^{20}H^{30}O^3)^3 \cdot C^{20}H^{30}O^2Na$ correspondant à un poids moléculaire de 1230. Pour déplacer le sodium, il faudrait donc théoriquement 60 grammes d'acide acétique (1 molécule), soit environ 10 grammes pour 200 grammes de sel acide. Or nous avons été obligés d'employer jusqu'à 60 grammes d'acide acétique pour éviter la précipitation de quantités notables de sel acide après l'opération.

cautions, nous avons pu ainsi porter les rendements de 16 à 37 % de la colophane employée.

Les résultats obtenus après une seule cristallisation, et pour trois fractions de poids respectifs : 200 gr., 200 gr., 221 gr., sont contenus dans le tableau suivant :

Poids de sel acide utilisé	Poids d'acide abiétique obtenu	Pouvoir rotatoire
200 grs	120 grs	$\alpha_v = -92^{\circ},5$
200 —	125 —	$\alpha_v = -92^{\circ},5$
221 —	140 —	$\alpha_v = -92^{\circ},7$

Nous avons donc ainsi obtenu 385 gr. d'acide abiétique de pouvoir moyen, $-92,5$ avec 621 gr. de sel acide employé, soit environ 65 % de sel acide et 45 % de la colophane d'où on est parti.

Quatre nouvelles cristallisations dans l'alcool à 95° donnent 315 gr. d'acide abiétique de pouvoir $\alpha_j = -100^{\circ}$, soit un rendement de 37 % de la colophane employée.

En utilisant un sel acide préparé par M. Bernette à partir d'une colophane d'Alep, et un filtre chauffant, nous avons pu obtenir en acide abiétique de pouvoir $\alpha_j = -92^{\circ}$, un rendement de 75 % du sel acide et de 63,5 % de la colophane employée; la plus grande partie (80 %) étant obtenue après une seule cristallisation. Si l'on tient compte des résultats signalés plus haut (315 gr. d'acide à -100° en partant de 385 gr. à -92°) on peut espérer obtenir en acide abiétique à peu près pur un rendement voisin de 57 % du poids de colophane employée.

Ces résultats nous ont semblé d'autant plus intéressants à signaler que dans une étude de l'acide abiétique parue dans le Moniteur de Quesneville, en avril 1921, et due à D. Johanson, ce dernier signale avoir obtenu au cours d'une préparation de l'acide abiétique par distillation de la colophane,

25 % de la colophane d'un acide ayant un pouvoir $\alpha_D^{20} = -28^\circ$; ; acide évidemment très éloigné de la forme pure.

Plus récemment encore, Stule (J. Am. Chem. Soc., 44-1-333, 1922) prépare l'acide abiétique en isomérisant les acides térébenthéniques primaires de la colophane américaine par l'acide acétique et obtient un rendement de 50 % en acide abiétique à -80° . Aucune des méthodes de préparation de l'acide abiétique utilisées jusqu'ici ne semble donc fournir des rendements aussi considérables que celle qui consiste à passer par l'intermédiaire du sel acide, tant au point de vue de la quantité que de celui de l'élévation du pouvoir rotatoire de l'acide abiétique obtenu.

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR L'ACIDE ABIETIQUE

de pouvoir : $\alpha_D^{20} = -100^\circ$

Formation d'un dibromhydrate.

Historique

Lévy (1), en traitant l'acide abiétique en solution acétique, par l'acide bromhydrique, obtient un produit d'addition correspondant à un dibromhydrate et peu soluble dans les solvants usuels. En partant d'acide abiétique, de pouvoir $\alpha_D^{20} = -100^\circ$, nous avons également obtenu un dibromhydrate ainsi que le montrent les résultats suivants :

(1) Lévy : Moniteur Scientifique, t. XXII, p. 384, 1908.

Principe de la méthode de préparation

On fait agir l'acide bromhydrique pur et sec sur l'acide abiétique en solution dans l'acide acétique à une température inférieure à -10° .

Description de l'appareil

L'acide bromhydrique était obtenu par l'action du brome sur la colophane, celle-ci était placée dans une cornue tubulée et on y faisait couler du brome goutte à goutte; l'acide bromhydrique formé passait ensuite dans une colonne de colophane où il se débarrassait des vapeurs de brome entraîné, puis dans un tube en U plongeant dans la glace fondante et contenant du phosphore rouge sur coton de verre où il abandonnait les dernières traces de brome; enfin, il était desséché dans un tube à acide phosphorique et barbotait ensuite dans une solution d'acide abiétique dans l'acide acétique glacial; cette solution était contenue dans un vase à précipité, entouré d'un mélange de glace fondante et de sel marin. Le courant d'acide bromhydrique était maintenu régulier pendant deux heures.

La solution acétique, après un repos de 24 heures, donnait un précipité de fines aiguilles qui était essoré à la trompe et lavé d'abord plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever les traces d'acide acétique et d'acide bromhydrique, puis de nouveau lavé une dizaine de fois à l'éther de pétrole. On obtenait ainsi un produit blanc, cristallin, à peu près insoluble dans les solvants usuels de l'acide abiétique, résultat conforme à celui déjà trouvé par Lévy dans la préparation d'un dibromhydrate à partir de la colophane d'Amérique.

Nous avons ainsi obtenu dans une première expérience 1 gr. 2 de produit sec à partir de 4 gr. d'acide abiétique de pouvoir $\alpha_D = -100^{\circ}$; puis 3 gr. 1 à partir de 10 gr. d'acide abiétique mis en expérience, soit un rendement d'environ 30 %.

L'analyse du corps, ainsi obtenu, a été faite par la méthode de Liébig; 0 gr. 2 ont été soumis à l'analyse :

Calcul. — Ag Br trouvé 0 gr. 161

$$\% \text{ Br} = \text{og}, 161 \times \frac{79,96}{187,89} \times \frac{100}{0,2} = 34,25 \%$$

Calculé pour $\text{C}^{20} \text{H}^{30} \text{O}^2, 2\text{HBr}$:

$$\frac{79,96 \times 2}{463,92} = 34,47 \%$$

Ce résultat permet donc d'affirmer qu'on se trouve en présence d'un dibromhydrate et que l'acide abiétique doit présenter deux doubles liaisons dans sa formule de constitution, résultat déjà indiqué par Lévy (Moniteur Scientifique, p. 387, 1908).

Mais le dibromhydrate ainsi obtenu fond avec décomposition de 146 à 151°, alors que le point de fusion signalé jusqu'ici était de 170-175°.

Nous avons essayé d'obtenir ce dibromhydrate en opérant comme précédemment, mais en prenant le tétrachlorure de carbone comme solvant de l'acide abiétique; les expériences tentées n'ont donné aucun profit défini.

Oxydation de l'acide abiétique par le permanganate de potassium.

Cette oxydation a déjà été étudiée par de nombreux auteurs. Les produits de la réaction varient avec le mode opératoire et le degré d'oxydation de la substance. C'est ainsi que Emmerling (1) n'obtient que des acides carbonique, formique et acétique, tandis que Mach (2) a observé la formation d'une « poudre blanche » amorphe, correspondant à la formule $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^3$ et qui serait un acide céto-

(1) Emmerling : Bericht, t. XII, p. 1441.

(2) Mach : Monatscheft j. chemie, t. XIV, p. 186, 1893; t. XV, p. 627, 1894.

nique. Fahrion (3), en opérant en solution basique, obtient une « masse jaune, poreuse, cassante », puis une huile lourde brun clair qui, séchée à 110-115°, devient également dure et cassante. Les indices d'acide montrent que cette substance est un mélange de peroxyde sylvique et d'acide tétraoxysylvique de formules respectives $C^{20} H^{30} O^6$ et $C^{20} H^{34} O^6$.

Endeman (4) trouve, par oxydation en liqueur acide un acide dicarboxylique de formule $C^{16} H^{24} O^4$, et un acide aldéhydique $C^{16} H^{24} O^3$; les eaux mères contiendraient en plus des acides gras ordinaires (non déterminés) et de l'acide malonique.

Aucun des auteurs précédents n'a trouvé des produits nettement caractérisés par leurs formes cristallines ou leurs propriétés chimiques.

Lévy (5) a obtenu le premier un produit cristallisé à point de fusion fixe 246-247°), qu'il identifie avec l'acide tétraoxyabétique de formule $C^{20} H^{34} O^6$. Il opère en solution basique et se débarrasse de l'acide non oxydé par un courant de gaz carbonique; il déplace ensuite les produits d'oxydation par l'acide sulfurique dilué et extrait à l'éther; au cours de cette opération, il signale « un dégagement d'acides gras inférieurs ». Enfin, après avoir chassé l'éther, il fait traverser le résidu par un courant de vapeur d'eau et dans le distillat il identifie les acides propionique et isobutyrique.

Enfin, pendant que nous poursuivions cette étude, Ruzicka et Meyer (6) en faisant agir lentement le permanganate sur l'acide abiétique en solution alcoolique obtenaient une « poudre blanche » fondant à 106° et correspondant à peu près à l'acide tétraoxyabiétique, mais devant être en réalité un mélan-

(3) Fahrion : Monit. Scient. 1903, p. 25 et 26.

(4) Endeman : Monit. Scient., 1906, p. 7, 8, 9.

(5) Lévy : Contribution à l'étude de la colophane d'Amérique. Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XLII, p. 4305, 1919. Monit. Scient., 1911.

(6) Ruzicka et Meyer : Helv. Ch. Act., t. 6, p. 1097, 1108, déc. 1923; B. S. Ch., t. 30, p. 1206, 1924.

ge de dioxy et de tétraoxyabiétique, puis un produit répondant à la formule $C^{18} H^{32} O^7$ fondant à 154° , et enfin deux autres dont les points de fusion sont respectivement 135 et 360° . Aucun de ces produits ne possède de formes cristallines définies.

Par oxydation de l'acide abiétique de pouvoir rotatoire $(\alpha_j) = -100^\circ$ en liqueur basique, nous avons retrouvé un produit cristallisé identique à l'acide tétrahydroxyabiétique de Lévy, et dont M. Manville a pu déterminer les caractères cristallographiques. Puis, dans les produits entraînés à la vapeur d'eau, nous avons réussi à identifier les acides butyrique et valérianique, mais point d'acide propionique, ainsi que l'indique Lévy. Enfin les eaux-mères contiennent de l'acétone et des acides butyrique et formique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Avec 80 grammes d'acide abiétique de pouvoir $(\alpha) = -100^\circ$, nous avons préparé le sel neutre de soude qui a été dissous dans 3 litres d'eau distillée. Une solution de permanganate à 2 % tombait ensuite goutte à goutte dans la liqueur ainsi préparée et on agitait de temps en temps de façon à assurer un mélange intime des deux solutions. L'addition de liqueur permanganique était poursuivie jusqu'à persistance de la couleur du réactif oxydant, et de telle sorte qu'un courant de gaz carbonique ne donnât plus aucun précipité. Lévy recommande en effet de déplacer l'acide abiétique non attaqué par un courant de gaz carbonique. Or, en partant d'acide abiétique pur, la quantité non oxydée est très faible au moment où la couleur de permanganate devient persistante, de sorte que si on la précipite par le gaz carbonique, il se forme une solution colloïdale d'aspect laiteux qui bouche les filtres; il y a donc

lieu de prendre la seconde précaution signalée plus haut. Les conditions indiquées ont été obtenues après addition de 9 litres de solution oxydante. Le peroxyde de manganèse qui s'est formé en abondance a été séparé par filtration. Le liquide, réduit à 1 litre 500 par évaporation et de nouveau filtré pour éliminer des traces de peroxyde de manganèse précipité, a été ensuite traité par une solution d'acide sulfurique très étendue (10 %). Trois extractions à l'éther permettent d'enlever la masse résineuse précipitée; la solution éthérée séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis évaporée au bain-marie, sous un vide de 30 mm. a donné une matière résineuse brun rouge, ayant l'aspect de la cire à bougies. Le déplacement des produits d'oxydation par l'acide sulfurique est accompagné d'une odeur très sensible d'acides gras inférieurs; nous appellerons « solution A » la liqueur résiduelle, et nous désignerons par « solution B » le distillat obtenu en faisant traverser la résine brun rouge par un courant de vapeur d'eau qu'on recevait dans une solution de carbonate sodique à 10 % (c'est dans la solution B que Lévy a identifié les acides propionique et isobutyrique).

En opérant comme il vient d'être dit, nous avons obtenu 17 grs environ de résine brun rouge qui ont été mis en solution dans l'acétone. Après un repos de 24 heures, la liqueur déposait de beaux cristaux prismatiques, transparents, qui essorés et lavés légèrement à l'alcool fondaient à 243-245° au bloc Maquenne. Ces cristaux étaient cependant de dimensions trop faibles pour qu'on pût en déterminer les caractères cristallographiques.

Remarquons en passant que la résine correspondante obtenue par Lévy ne cristallisait dans aucun solvant, qu'une partie était soluble dans l'eau et que le produit évaporé traité par l'acétone donnait une fraction insoluble cristallisée : l'acide tétra-

hydroxyabiétique. Mais Lévy indique seulement le point de fusion de cet acide (246-247°) et ne donne pas les caractères cristallographiques.

Dans le but d'obtenir des formes mesurables, nous avons essayé différents solvants, tels que les alcools méthylique, éthylique, isoamylique, l'acide acétique. Les cristaux fournis par ces différents milieux présentaient un facies nettement prismatique, mais leurs dimensions étaient beaucoup plus faibles que celles du produit initial; ajoutons également que celui-ci s'est montré peu soluble dans ces différents solvants. Nous avons enfin réussi à obtenir des cristaux mesurables en utilisant l'acétone en présence de matière mère. M. Manville a bien voulu se charger de l'étude des caractères cristallographiques que nous donnons plus loin.

L'analyse a donné :

		Calculé pour C ²⁰ H ³⁴ O ⁶	
C	64,66 %	64,83	64,86
H	9,33	9,31	9,19

Indice d'acide : 150,2 correspondant à M = 372.
Calculé : 370.

Sel d'argent : Préparé en traitant la solution alcoolique du sel de soude par le nitrate d'argent.

Calculé pour C ²⁰ H ³³ O ⁶ Ag :	Trouvé :
Ag : 22,54 %	22,90 %

Pouvoir rotatoire. — Solvant alcool éthylique c. 1,5 %.

$$[\alpha]_j = -43,7 \quad [\alpha]_v = -51,3 \quad [\alpha]_l = -91^{\circ}$$

Point de fusion. — Toutes les formes cristallines pures ont donné le même point de fusion au bloc Maquenne : 243-245° (Lévy signale 246-247°).

Poids d'acide tétrahydroxyabiétique obtenu :
3 gr. 87.

*Caractères cristallographiques de l'acide
tétrahydroxyabiétique.*

Voici les résultats obtenus par M. Manville.

Les cristaux se présentent sous la forme de petits prismes droits à base de losange, avec facettes à la partie supérieure, qui se répètent symétriquement par rapport à un centre, à la partie inférieure. Leurs dimensions sont assez petites : longueur de 1 millimètre à 1 m/m 5; largeur de l'ordre du demi-millimètre.

Les facettes et les faces sont cependant très réfléchissantes et, avec des soins, on peut faire, au goniomètre, une bonne détermination des angles.

Mesures goniométriques.

Notation des faces d'après la figure	Angles observés angles des normales
mp	90°
mm'	52°50'
ap	30°
bp	16°20'
ab	13°45'

Le cristal appartient au système *orthorhombique*; il est de forme holohèdre.

Ses paramètres sont :

$$a : b : c \\ 0,4971 \quad 1 \quad 0,472$$

*Correspondance des facettes et notation
en Miller et Lévy.*

Les facettes supérieures sont parallèles à un axe binaire du plan horizontal. La déterminante de la demi-forme directe est la facette a.

	Facettes	Miller	Lévy
a		011	e ¹
b		023	e
p		011	p
m		110	m

Certains cristaux ne possèdent que les facettes m et e¹

Groupement des cristaux.

Les cristaux d'acide tétrahydroxyabiétique sont intéressants au point de vue de leur groupement.

Le système orthorhombique possède trois axes

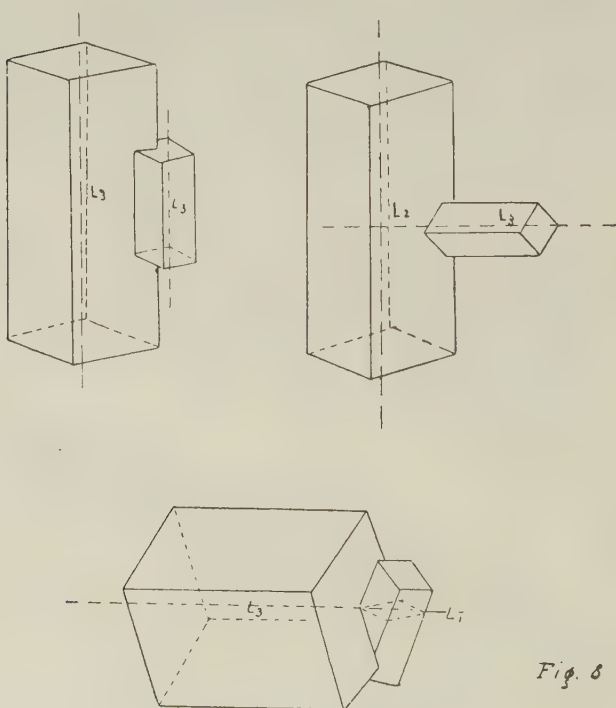


Fig. 8

Groupe ment des cristaux

binaires perpendiculaires entre eux. Appelons L_1 , l'axe qui serait dirigé vers l'observateur, L_2 le deuxième axe, situé avec L_1 dans le plan horizontal, et L_3 l'axe binaire vertical; le groupement des cristaux se fait de manière à ce que l'un des axes binaires d'un cristal se trouve toujours dans le prolongement d'un des axes binaires de l'autre cristal.

On trouve ainsi les combinaisons suivantes :

L_3 d'un cristal 1 parallèle à L_3 d'un cristal 2.

L_3 d'un cristal 2 en prolongement d'un L_1 ou L_2 d'un cristal 2. Ce qui donne les groupements ci-contre :

Etude de la solution A

Cette solution a été neutralisée par la soude, additionnée d'acide tartrique puis distillée; les premières fractions recueillies possédaient l'odeur caractéristique des acides gras inférieurs. Lorsque le volume du distillat dépassa 500 cc. les fractions obtenues avaient une acidité à peu près nulle et l'opération fut arrêtée.

Dosage des acides gras.

Nous nous sommes servis de la méthode de Duclaux (1).

Résumons brièvement les remarques relatives à l'allure des courbes de Duclaux concernant les mélanges d'acides gras.

Cas d'un mélange de deux acides.

1° Deux acides supérieurs ou deux acides inférieurs. La courbe correspondante est régulière et située entre les courbes des deux constituants.

(1) G Bertrand et P. Thomas : Guide pour les manipulations de chimie biologique.

2° Un acide supérieur et un acide inférieur. La courbe résultante présente un point d'inflexion. Si on obtient une telle courbe dans la distillation d'une solution on peut être assuré qu'on est en présence d'un acide supérieur à l'acide propionique mélangé avec de l'acide formique ou acétique.

3° *Nature des acides mélangés.* — On fractionne le distillat; on prend par exemple les 30 ou 40 centimètres cubes passés en tête et on complète à 100 cc. avec de l'eau distillée; on recommence alors l'opération sur cette nouvelle solution. On en effectuera une semblable avec les 30 centimètres cubes passés en queue lors d'une première distillation.

4° *Proportion des acides mélangés.* — Si on désigne respectivement par s, m, i, les nombres correspondant à l'acide supérieur, au mélange et à l'acide inférieur, la moyenne des rapports $\frac{s-m}{m-i}$ calculés pour les fractions de rangs 3, 4, 5, 6, 7 et avec les nombres du 2° tableau, donne une valeur approximative du rapport de l'acide inférieur à l'acide supérieur dans les 10 premières fractions. On voit ainsi que l'acidité correspondant à l'acide inférieur est, par rapport à l'acidité totale

$$\frac{s - m}{s - m + m - i} = \frac{s - m}{s - i}$$

En se rapportant ensuite au 1^{er} tableau et en comparant les quantités d'eau de chaux nécessaires pour saturer les 10 premières fractions et les acides volatils restant dans le ballon, on peut, à l'aide du titre de l'eau de chaux, calculer les proportions des deux acides mélangés.

*Le nombre des acides contenus dans le mélange
est supérieur à deux.*

On opère par fractionnements au tiers ou au quart de façon à se rapprocher des conditions du mélange de deux acides.

Résultats obtenus avec la solution A

Une première distillation a donné les nombres consignés dans le tableau suivant :

Distillation de 110 cc. de solution A

Numéro d'ordre des fractions	Rapports avec acidité totale			Rapports avec acidité des 10 premières fractions				
	Trouvé	Donné		Trouvé	Donné		$\frac{s-m}{m-i}$	
		Acide formiq.	Acide butyriq.		Acide formiq.	Acide butyriq.		
1	8,8	3,5	17,3	15,6	5,9	17,6		
2	18,8	7,2	32,7	33,3	12,2	33,6		
3	26,1	11,3	47	46,2	19	47,5		
4	31,8	15,5	58,5	56,4	26,4	60	0,12	
5	36,5	20,2	68,5	64,7	34,4	70,6	0,19	
6	41,3	25,5	77,5	73,3	43,2	79,5	0,20	
7	44,6	31,1	84,3	79,2	52,8	86,5	0,27	
8	48	38,5	90,5	85,1	64,6	92,5		
9	51,5	48	94,6	91,3	79,6	97		
10	56,4	59	97,5	100	100	100	moyenn. 0,19	

Les courbes correspondantes tracées à l'aide des nombres contenus dans les deux tableaux ci-dessus présentent nettement un point d'inflexion.

On se trouve donc vraisemblablement en présence d'un mélange de deux acides. Pour en décider, des fractionnements ont été effectués sur les 4 premières prises, les trois premières et les trois dernières. Les résultats obtenus sont consignés dans les deux tableaux suivants :

*a) Distillation des 4 premières prises diluées dans 110 cc.
d'eau distillée.*

Numéro d'ordre des fractions	Rapport avec acidité totale			Rapport avec acidité des 10 premières fractions				
	Trouvé	Donné par tables		Trouvé	Donné par tables		s-m m-i	
		Acide formiq.	Acide butyriq.		Acide formiq.	Acide butyriq.		
1	16,5	3,5	17,3	18	5,9	17,6		
2	31,7	7,2	32,7	34,85	12,2	33,6		
3	44,8	11,3	47	49,24	19	47,5		
4	55,1	15,5	58,5	60,6	26,4	60		
5	63,5	20,2	68,8	69,69	34,4	70,6		
6	71	25,5	77,5	78,3	43,2	79,5		
7	77,3	31,1	84,3	84 84	52,8	86,5		
8	82,7	38,5	90,5	90,90	64,6	92,5		
9	86,9	48	94,5	95,5	79,6	97		
10 résidu	91	59	97,5		100	100		

b) Distillation des 3 premières prises diluées dans 110 cc.

Numéro d'ordre des fractions	Rapport avec acidité totale			Rapports avec acidité des 10 premières fractions.				
	Trouvé	Donné par tables		Trouvé	Donné par tables		s-m m-i	
		Acide formiq.	Acide butyriq.		Acide formiq.	Acide butyriq.		
1	16,4	3,5	17,3	17,83	5,9	17,6		
2	31,9	7,2	32,7	34,88	12,2	33,6		
3	44,6	11,3	47	48,06	19	47,5		
4	55,3	15,5	58,5	60,46	26,4	60		
5	64,6	20,2	68,8	70,54	34,4	70,6		
6	71,7	25,5	77,5	78,29	43,2	79,5		
7	78,7	31,1	84 3	86 4	52,8	86,5		
8	83,7	38,5	90,5	91,5	64,6	92,5		
9	88,7	48	94,6	96,7	79,6	97		
10 résidu	91,5	59	97,5		100	100		

c) Distillation des 3 dernières prises diluées dans 110 cc.

Numéro d'ordre des fractions	Rapport avec acidité totale			Rapports avec acidité des 10 premières fractions				
	Trouvé	Donné par tables		Trouvé	Donné par tables		s-m m-i	
		Acide formiq.	Acide butyriq.		Acide formiq.	Acide butyriq.		
1	4,85	3,5	17,3	9	5,9	17,6		
2	9,9	7,2	32,7	18,8	12,2	33,6		
3	14,7	11,3	47	27,8	19	47,5	2,24	
4	19,4	15,5	58,5	36,8	26,4	60	2,23	
5	24,6	20,2	68,8	46,7	35,4	70,6	1,9	
6	29,4	25,5	77,5	56,5	43,2	79,5	1,75	
7	34,9	31,1	84,3	66,4	52,8	86,5	1,46	
8	48,2	38,5	90,5	86,9	64,6	92,5		
9	45,7	48	94,6		79,6	96		
10	52,7	59	97,5		100	100	moyen. 1,91	

Les 3 tableaux précédents et les graphiques correspondants (fig. 9) montrent que les acides gras

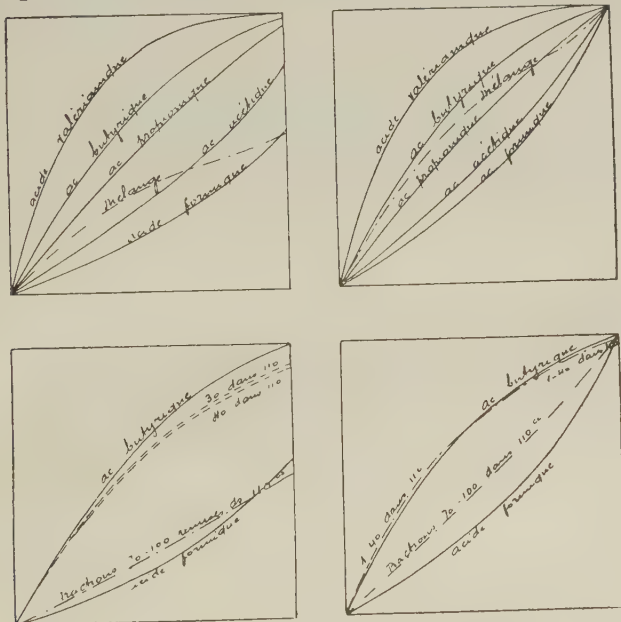


Fig 9

contenus dans la solution « A » s'identifient respectivement avec les acides butyrique et formique. En faisant une nouvelle distillation sur 110 cc. et en prenant le résidu, ce dernier a donné les réactions caractéristiques de l'acide formique :

1° Une partie neutralisée exactement par le soude N/2 puis additionnée d'azotate d'argent a donné un précipité blanc qui, chauffé, est devenu noir en même temps que le tube à essai se recouvrait d'une couche d'argent métallique.

2° Une deuxième partie a donné une coloration rouge avec FeCl_3 , variant au jaune par addition de HCl .

Calcul approximatif des proportions d'acides butyrique et formique contenus dans la solution A.

La valeur moyenne du rapport $\frac{s-m}{m-i}$ est environ 0,2 pour les 10 premières fractions distillées de cette solution. Si on désigne respectivement par x et y les nombres de molécules d'acide butyrique et d'acide formique, on peut écrire les équations suivantes :

$$\frac{x}{y} = 0,2 \quad (1) \quad x + y = \frac{24,6}{24000} \quad (2)$$

La relation (2) provient de ce qu'il a fallu 24 cc, 6 d'eau de chaux 1/24 normale pour saturer les 10 premières prises. Un calcul facile donne $x = 0 \text{ mol}, 000855$ et $y = 0 \text{ mol}, 000171$. Comme dans les 10 premières prises il passe 97,5 % d'acide butyrique et 59 % d'acide formique, que d'autre part le volume de la solution A était environ 5 fois 110 cc., on voit que les quantités d'acide butyrique et formique contenues dans cette solution étaient approximativement :

$$\frac{0 \text{ mol, } 000855 \times 100 \times 5}{97,5} = 0 \text{ mol, } 00438$$

$$\text{et } \frac{0 \text{ mol, } 000171 \times 100 \times 5}{59} = 0 \text{ mol, } 00144$$

Soit en nombres ronds : 0 mol, 0044 et 0 mol, 0014
et en poids :

$$88 \text{ g.} \times 0,0044 = 0 \text{ g. } 38 \text{ et } 46 \text{ g.} \times 0,0014 = 0 \text{ g. } 06.$$

Etude de la solution B. — Elle était obtenue, comme nous l'avons déjà dit, en faisant barboter un courant de vapeur d'eau dans la résine rouge et en recevant le distillat dans une solution de carbonate de soude à 10 %. Celle-ci était ensuite traitée comme la solution A. 250 cc. environ furent recueillis et additionnés de l'eau condensée dans le barboteur, soit en tout 2880 cc. Après filtration, une analyse de Duclaux faite sur 110 cc. donna les résultats suivants :

Distillation de 110 cc. de solution B.

Numéro d'ordre des fractions	Rapports avec acidité totale			Rapports avec acidité des 10 premières fractions			
	Trouvé	Donné par tables		Trouvé	Donné par tables		s-n n-i
		Acide valérien.	Acide butyriq.		Acide valérien.	Acide butyriq.	
1	18,2	30,5	17,3	23,1	30,5	17,6	
2	33,8	53	32,7	43	53	33,6	
3	47	68,5	47	59,9	69,5	47,5	0 77
4	56,7	81	58,5	72,2	81	60	0,64
5	63,7	88,5	68,8	81,2	88,5	70,6	0,76
6	69,2	93,5	77,5	88,0	93,5	79,5	0,65
7	72,9	96,5	84,3	92,8	96,5	86,5	0,58
8	75,5	98,3	90,5	96,2	98,3	92,5	
9	77,5	99,5	94,6	98,5	99,5	97,0	
10	78,5	100	97,5	100	100	100	Moy. 0,68
résidu							

Si on construit les graphiques correspondant au tableau précédent, on constate que la courbe cons-

truite e ntenant compte de l'acidité totale (fig. 10) est régulière, intermédiaire sur un certain parcours entre les courbes des acides valérianique et butyrique, puis s'abaisse nettement pour se terminer au voisinage de celle de l'acide acétique; enfin, cette courbe ne possède pas de point d'inflexion.

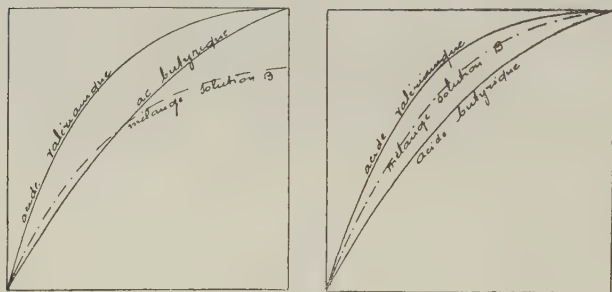


Fig 10

D'autre part, le graphique construit en se basant sur l'acidité des dix premières fractions donne une courbe intermédiaire entre celles des acides valérianique et butyrique (fig. 10). L'anomalie présentée par la première courbe s'explique en admettant que le résidu contient un acide distinct des acides gras ordinaires. C'est ce que nous avons pu montrer en distillant le reste de la solution B et en isolant un résidu de 15 cc. environ. Celui-ci, neutralisé par la soude puis traité par l'acide acétique, a donné par extraction à l'éther et recristallisation dans l'acétone des cristaux d'acide tétrahydroxyabiétique fondant à 243-245°. Nous avons encore obtenu ces cristaux (0 g., 1 environ) en faisant bouillir longtemps la résine rouge (9 gr.) avec de l'eau distillée et en traitant ensuite la solution obtenue comme il vient d'être dit. Ces résultats montrent :

1° Que l'acide tétraoxyabiétique est légèrement soluble dans l'eau, ainsi que l'avait indiqué Lévy.

2° Que le barbotage à la vapeur d'eau enlève des produits d'oxydation un mélange d'acides gras su-

périeurs. Il est possible d'ailleurs de préciser la nature de ces acides si l'on examine d'une part les résultats fournis par la solution A et, d'autre part, si on se reporte aux coefficients de partage des acides gras entre l'eau et l'éther. Ces coefficients sont en effet respectivement 0,55, 0,15 et 0,05 pour les acides propionique, butyrique et valérianique. A volumes égaux, la quantité d'acide propionique dissoute dans l'eau est environ la moitié de celle qui est retenue par l'éther, soit le tiers de la quantité totale; de plus, dans les extractions des produits d'oxydation à l'éther, le volume de celui-ci est très inférieur au volume de la solution aqueuse. Il en résulte que la solution A aurait dû contenir des proportions notables d'acide propionique si celui-ci s'était trouvé parmi les produits d'oxydation, ce que n'a pas révélé l'analyse par la méthode de Duclaux effectuée sur cette solution.

On peut donc affirmer que la courbe intermédiaire de la fig. 10 correspond à un mélange d'acides valérianique et butyrique, probablement d'acides isovalérianique et isobutyrique, en tenant compte de la constitution de la formule de l'acide abiétique. Les nombres fournis par l'expression $\frac{s - m}{m - i}$

présentent d'ailleurs une concordance assez bonne pour les fractions médianes. Le rapport des volumes d'acide valérianique et d'acide butyrique est ainsi voisin de 0,7.

Dosage par la méthode de Garraud (1).

Cette méthode est basée sur la notion de coefficient de partage (Berthelot et Jungfleisch) des acides entre les deux solvants eau et éther. Soit Q un

(1) Garraud : Thèse de pharmacie, Bordeaux 1897, Denigès, p. 247.

certain volume d'une solution aqueuse des deux acides dont la saturation totale exige n cc. d'alcali titré. On agite avec un volume Q' d'éther et après agitation et séparation la couche aqueuse possède un volume A et la couche d'éther un volume E . On prélève 10 cc. de chacune des couches qu'on sature respectivement par a et e cc. d'alcali titré. Si k et k' sont les coefficients de partage relatifs aux 2 acides, le volume de l'acide de coefficient K est donné par la formule :

$$x = \left(\frac{a}{10} - \frac{mk'}{Ak' + E} \right) : \left(\frac{k}{Ak + E} - \frac{k'}{Ak' + E} \right)$$

$$y = \left(\frac{mk}{Ak + E} - \frac{a}{10} \right) : \left(\frac{k}{Ak + E} - \frac{k'}{Ak' + E} \right)$$

L'application de cette méthode nous a donné pour $Q = Q' = 50$ cc. les résultats suivants :

$$A = 55^{\text{cc}} \quad E = 45^{\text{cc}} \quad A = 0,25 \quad E = 2,6 \quad M = 12^{\text{cc}},9$$

avec une liqueur $N/20$. Les tables donnent pour les acides butyrique et valérianique $k = 0,15$, $k' = 0,05$. Le calcul fournit pour l'acide butyrique $x = 6$ cc. 5; le rapport des volumes des 2 acides valérianique et butyrique serait ainsi égal à l'unité. Nous prendrons toutefois comme valeur de ce rapport celle qui a été trouvée par la méthode de Duclaux. Celle de Garaud peut conduire en effet à des erreurs assez considérables lorsqu'on est en présence d'acides supérieurs et contenus en petite quantité dans les solutions. Cela tient à la faiblesse du nombre a ; une erreur d'une demi-division de la burette dans le titrage de A donne 3 cc. 6 au lieu de 6 cc. 5 pour volume de l'acide valérianique.

Mais la faible acidité de la couche aqueuse nous confirme de nouveau que la solution B contient bien des acides valérianique et butyrique et point de propionique.

*Détermination quantitative des acides gras
dans les solutions A et B par les réactions
colorimétriques de Agulhon (1).*

Cette méthode n'a donné aucun résultat, les concentrations en acides gras des solutions A et B étant trop faibles.

*Calcul approximatif des proportions en poids
d'acides butyrique et valérianique
dans la solution B*

Désignons par x et y le nombre de molécules d'acides butyrique et valérianique. On a :

$$\frac{y}{x} = 0,7 \quad (1) \quad \text{et} \quad x + y = \frac{26,7}{24000} \quad (2)$$

la relation (2) établie en raison de ce qu'il a fallu 26 cc. 7 d'eau de chaux N/24 pour saturer les 10 premières prises. Le calcul donne :

$$x = 0 \text{ mol. } 0,00065 \qquad y = 0,00045$$

soit en poids pour la solution B

$$88 \text{ gr. } \times 0,00065 \times 2,5 = 0 \text{ gr. } 14 \text{ et } 102 \times 0,00045 \times 2,5 = 0 \text{ gr. } 11$$

On a donc pour les deux solutions A et B

Acide formique, 0 g. 06;

Acide butyrique, 0 g. 38 + 0 g. 14 = 0 g. 52;

Acide valérianique, 0 g. 11.

En partant de 80 g. d'acide abiétique, on obtient donc 17 g. de produits d'oxydation d'aspect résineux desquels on extrait 3 g. 8 d'acide tétrahydroxyabiétique et des quantités d'acides gras de l'ordre des nombres trouvés ci-dessus, ce qui mon-

(1) H. Agulhon : Solubilité de certains sels métalliques des acides gras volatils dans les solvants organiques. Application à la détermination quantitative de ces acides. Bull. Soc. chim. 1913, t. 13, p. 404 et 431.

tre que l'oxydation permanganique se poursuit en majeure partie jusqu'aux termes ultimes et que tous les produits identifiés ne sont que des termes de transition. Ainsi, en opérant de nouveau sur 100 g. d'acide abiétique, et avec des solutions permanganiques à 4 % nous n'avons plus trouvé d'acide tétrahydroxyabiétique dans les produits d'oxydation, ce qui confirme l'hypothèse de Lévy que cet acide n'est qu'un produit de transition dans l'oxydation permanganique.

Enfin, lors de la réduction de la liqueur alcaline de 12 litres à 1 l. 500, nous avons été amenés à recueillir les fractions de tête du distillat, car elles avaient une odeur aromatique assez complexe rappelant celles de la menthe et du camphre. La solution recueillie (environ 1 l. 500), que nous appellerons solution C, donne une coloration violet rouge par la réaction de Legal et un précipité blanc cristallin par le réactif de Denigès, ce qui dénote la présence d'une cétone dans la liqueur.

La présence d'un groupe isopropyle dans la molécule d'acide abiétique, ainsi que celle de deux groupes CH_3 qui pourraient peut-être se trouver reliés à un même atome de carbone, nous a conduits à penser que parmi les produits d'oxydation on devait trouver de l'acétone, et à rechercher si cette dernière ne pouvait être identifiée avec la cétone contenue dans la solution C.

Nous avons d'abord utilisé une méthode signalée par Denigès (1) pour le dosage de l'acétone dans les solutions aqueuses n'en renfermant pas plus de 0 g. 3 par litre; pour cela, 3 cc. puis 2 cc. de solution C ont été respectivement dilués dans 25 cc. d'eau distillée. On ajoute aux 25 cc., 10 cc. d'iode déci-normal, 1 cc. de lessive des savonniers, on agite et laisse reposer cinq minutes, puis on additionne avec 1 cc. d'acide sulfurique pur, de l'em-

(1) Denigès : Précis de chimie analytique, p. 807.

pois d'amidon et de l'hyposulfite de sodium décinormal jusqu'à décoloration : soit a centimètres cubes.

L'expression (10 — a) 0 g. 0387 fournit la dose d'acétone par litre. Les deux essais ont ainsi donné 0 g. 38 et 0 g. 236, soit pour la solution C :

$$\frac{0 \text{ g. } 38 \times 25}{3} = 3 \text{ g. } 16 \text{ et } \frac{0 \text{ g. } 236 \times 25}{2} = 2 \text{ g. } 95.$$

1 litre de solution C contient donc approximativement 3 gr. d'acétone, ce qui donne 4 g. 5 pour le volume total de cette solution.

Enfin, au cours d'une deuxième oxydation permanganique de 100 grammes d'acide abiétique, nous avons recueilli de nouveau 1 l. 500 de solution C qui a été ajoutée à la première puis, après réduction à un litre par distillation avec une colonne Vigreux, la liqueur obtenue a été encore distillée avec une colonne Dupont, ce qui a donné finalement 10 cc. d'un liquide incolore, très mobile, passant à 58°5 sous la pression atmosphérique et ayant l'odeur de l'acétone.

Ce liquide donne une combinaison bisulfitique cristallisée en aiguilles, puis des cristaux semblables à ceux de la combinaison bisulfitique de l'acétone ordinaire. Nous avons caractérisé l'acétone par la formation de paranitrophénylhydrazone (2). A 1 cc. de liquide, on ajoute 5 cc. d'alcool à 95° puis on sature le mélange de paranitrophénylhydrazine à la température ordinaire et on filtre. La solution obtenue, additionnée de 25 à 30 cc. d'eau distillée, précipite des cristaux jaunes que l'on recueille sur un filtre pour les purifier, on les redissout dans l'alcool à 95° et on filtre à nouveau, puis on sèche. Les cristaux ainsi purifiés fondant à 147-

(2) Bertrand : Guide pour les manipulations de chimie biologique.

148° au bloc Maquenne; traités par une solution alcoolique de potasse, ils se colorent en rouge-violet.

Les résultats précédents montrent qu'on recueille environ 5 cc. d'acétone pour 100 grammes d'acide abiétique traité. Nous y reviendrons à propos de la constitution de l'acide abiétique.

En résumé, l'oxydation permanganique de l'acide abiétique, nous a permis d'identifier parmi les produits d'oxydation :

1° Des acides gras : acides formique, butyrique et valérianique, mais point d'acide propionique comme l'avait indiqué Lévy.

2° Un acide tétrahydroxyabiétique dont M. Manville a pu donner les caractères cristallographiques inconnus jusqu'alors. Nous avons également signalé les pouvoirs rotatoires de cet acide en solution alcoolique :

$$[\alpha]_j = -43,7 \quad [\alpha]_v = -51,3 \quad [\alpha]_l = -81^\circ \quad (1)$$

tandis que Lévy (2) donne seulement :

$$[\alpha]_j = -41,64$$

en accord avec nos résultats.

3° De l'acétone, non encore signalée dans les produits d'oxydation par les divers chercheurs qui se sont occupés de cette question.

Notons enfin que Renard (3) indique l'acide valérianique parmi les produits de distillation de la colophane.

Pyrogénéation de l'acide abiétique.

Les opinions relatives aux transformatoins que peut subir l'acide abiétique sous l'influence de la

(1) Communication Société Sc. phys., Bordeaux, 1925.

(2) Zu Kenntnis des Amerikanischen colophoniums, 1926.

(3) Mon. scient., 1^{er} avril 1904, et Ann. Chim. et Phys., 6^e série, t. 1, p. 223.

chaleur sont jusqu'ici assez contradictoires; Knecht et Hibbert, après avoir chauffé longtemps de la colophane dans un courant de CO^2 et à la température de 180 degrés, ont obtenu une élimination d'eau correspondant à la formation d'anhydride abiétique. Bischoff et Nastvogel, après 12 distillations de la colophane sous un vide de 30 m/m ont obtenu un produit correspondant à l'anhydride abiétique. Lévy admet la formation de cet anhydride, mais comme terme de transition qui se décomposerait aussitôt d'après la formule :



Ruzicka, Meyer et Schinz distillent de la colophane vers 250-260° dans un vide élevé, puis chauffent le produit obtenu pendant huit heures à 300°; ils obtiennent ainsi comme produits d'élimination :

Eau : 0,28 mol.....	CO : 0,06.
CO ²	CH ⁴ : 0,05.
	H : 0,02.

Ils nient la formation d'anhydride abiétique, la quantité d'eau formée étant incompatible avec cette formation; ils pensent, d'autre part, qu'il doit se former un acide déshydrogéné $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{O}^2$ et un acide ayant perdu du méthane $\text{C}^{19}\text{H}^{62}\text{O}^2$.

Nous avons à notre tour entrepris une série d'expériences sur la pyrogénéation d'un acide abiétique de pouvoir rotatoire $(\alpha)_j = -100$ en opérant sous un vide de 20 m/m et à une température de 190-200°. Dans une première série d'expériences, nous avons fait varier la durée de chauffe, puis chaque fois nous avons distillé le produit, pris son pouvoir rotatoire et extrait la partie acide en traitant la solution étherée par des lessives de soude à 5 %; les résultats obtenus ont été les suivants :

1^{re} expérience. — Quantité mise en œuvre : 50 grammes. Durée de chauffe : 2 h. 1/2. Huile épaisse,

limpide, distillant de 275 à 295° et se solidifiant par refroidissement. Pouvoirs rotatoires :

$[\alpha]_j = + 29,50$ $[\alpha]_v = + 36,75$; poids obtenu environ 44 gr.

Poids obtenu : env. 44 grammes. Acidité (calculée en $C^{20}H^{30}O^2$) : 86,4 % (titration directe).

2° *expérience*. — 100 grammes mis en expérience. Chauffage pendant une heure, puis distillation. Huile épaisse, analogue à celle obtenue dans la première expérience de pouvoirs $[\alpha]_j = -15$ $[\alpha]_v = -18,76$

Poids obtenu : env. 85 gr. Acidité en $C^{20}H^{30}O^2$: 89 %.

3° *expérience*. — 40 grammes du corps précédent ont été de nouveau chauffés pendant 5 heures sous 20 m/m puis distillés. On a ainsi recueilli 38 grammes d'un produit visqueux qui commence à passer vers 240-250°; l'opération a été arrêtée dès que la température s'est élevée au-dessus de 285 degrés.

Pouvoirs rotatoires : $[\alpha]_j = + 47,5$ $[\alpha]_v = + 53,75$

Acidité en $C^{20}H^{30}O^2$: 49 % (titrage direct). La viscosité croît avec le temps, mais ne disparaît pas.

Ces expériences montrent que les produits de pyrogénéation évoluent vers des formes dextrogyres à mesure que se prolonge la durée de chauffe. Corrélativement, l'acidité diminue.

Acides extraits des produits pyrogénéation.

Les sels de soude obtenus à partir des solutions éthérées ont été traitées par l'acide acétique étendu; les acides résiniques déplacés extraits à l'éther et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool à 95°. Nous avons ainsi obtenu des formes dextrogyres (prismes hexagonaux terminés par des pyramides hémiprismes) à partir des produits de première et troisième expériences et des cristaux de même forme, mais lévogyres en ce qui concerne les substan-

ces fournies par la deuxième expérience. Voici d'ailleurs quelques résultats :

I. — Produit initial pyrogéné (1^{re} expérience) :

$$A [\alpha]_j = + 29,5 \quad [\alpha]_v = + 36,75$$

Cristallisations successives :

$$\begin{array}{l} \text{Formes sans} \\ \text{faces courbes} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} A_1 : [\alpha]_j = + 39,5 & [\alpha]_v = + 45 \\ A_2 : [\alpha]_j = + 43,6 & [\alpha]_v = + 50,6 \\ A_3 : [\alpha]_j = + 15,9 & [\alpha]_v = + 17,3 \\ A_4 : [\alpha]_j = + 12 & [\alpha]_v = + 13,1 \end{array} \right.$$

II. — Produit initial (2^e expérience) :

$$A [\alpha]_j = - 16 \quad [\alpha]_v = - 18,75$$

Cristallisations successives (fractions de tête) :

$$\begin{array}{ll} A_1 : [\alpha]_j = - 41 & [\alpha]_v = - 48,75 \\ A_2 : [\alpha]_j = - 55,4 & [\alpha]_v = - 63,3 \end{array}$$

A₁ donne également comme 2^e fraction déposée après A₂ :

$$\begin{array}{ll} B : [\alpha]_j = - 33,8 & [\alpha]_v = - 38,8 \\ B \text{ donne } B^1 : [\alpha]_j = - 30,5 & [\alpha]_v = - 38,25 \end{array}$$

III. — Produit initial (3^e expérience) :

$$A : [\alpha]_j = + 47,5 \quad [\alpha]_v = + 53,75$$

Cristallisations successives :

$$\begin{array}{ll} A_1 : [\alpha]_j = + 40 & [\alpha]_v = + 46 \\ A_2 : [\alpha]_j = + 55 & [\alpha]_v = + 63 \\ A_{21} : [\alpha]_j = + 54 & [\alpha]_v = + 60 \\ A_{22} : [\alpha]_j = + 58 & [\alpha]_v = + 65 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{faces courbes} \\ \text{faces} \\ \text{régulières} \end{array} \right\}$$

A₂₁ recristallisé donne A₂₁₁ : $[\alpha]_j = + 52,5$ $[\alpha]_v = + 61$

Remarques relatives aux formes cristallines.

1° *Formes dextrogyres.* — Les premiers cristaux obtenus à partir des sels de soude ont l'apparence de segments circulaires; la partie rectiligne est constituée par l'arête du dièdre de deux faces m, puis apparaissent les faces b 1/2 avec des

faces courbes sur le deuxième dièdre des faces m; enfin, on obtient des prismes hexagonaux avec deux pyramides hémiprismes.

Dès qu'on obtient des formes régulières, le pouvoir rotatoire décroît, peut devenir nul et passer du positif au négatif; on voit en même temps apparaître des faces p dans les cristaux. On constate que le facies cristallin évolue vers celui de l'acide abiétique lévogyre. Enfin, les droites de Darmois relatives aux formes cristallines régulières sont concourantes.

2° *Formes lévogyres* (2° expérience). — Elles sont régulières après une ou deux cristallisations, même facies cristallin que dans le cas précédent, mais dès que le pouvoir rotatoire tombe au-dessous de — 50 ou — 60 degrés on voit apparaître les formes triangulaires de l'acide abiétique ordinaire.

Les droites de Darmois relatives aux différentes fractions sont concourantes. Le point nodal est commun aux deux formes, voisin de l'axe horizontal et situé sur la droite de dispersion de l'acide abiétique lévogyre :

$$(\alpha)_l = -100,1 \quad (\alpha)_v = -115,4$$

La pyrogénéation provoque donc la formation d'un acide dextrogyre que nous appellerons pyroabiétique et qui syncristallise avec l'acide abiétique ordinaire; c'est vraisemblablement un isomère de ce dernier obtenu par déplacement d'une double liaison. Les formes cristallines signalées plus haut sont des mélanges de ces deux acides.

Caractères cristallographiques. — Angles des normales aux faces :

m, m	85° 46.
h, m	47° 25.
h, p	87° 35.
b 1/2, h	69° 48.
m, p	88° 45.

Analyse :

	C	H
Trouvé	78,87 %	10,19 %
	79,45 %	10,19 %
Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$:		
C = 79,47 %		H : 9,93 %.

2^e série d'expériences :

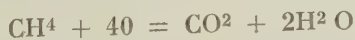
Décomposition de l'acide abiétique par pyrogénéation

Dans une première expérience, 100 gr. 5 d'acide abiétique de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -100$ ont été chauffés pendant huit heures à 190-200°, sous un vide de 20 m/m. Les gaz dégagés passaient dans un tube à acide sulfurique, un tube à potasse, un tube à chaux sodée, un tube témoin, et étaient enfin recueillies dans un gazomètre. A la fin de l'expérience, le tube à acide sulfurique présentait une augmentation de poids de 2 grammes; les tubes à potasse et chaux sodée, un excès de 2 gr. 22, rien au tube témoin.

Une analyse à l'eudiomètre des gaz contenus dans le gazogène a donné les résultats suivants :

Sur 28 cc. prélevés, 5 cc. ont été absorbés par l'acide pyrogallique. Les essais à la potasse et au chlorure cuivreux ammoniacal ont donné des résultats négatifs.

12 cc. 4 on été introduits dans l'eudiomètre avec 20 cc., 6 d'oxygène, soit 33 cc. de mélange. Après passage de l'étincelle, on a noté un volume de 27 cc. 6, soit une réduction de volume de 5 cc. 57; l'essai à la potasse a réduit ce volume à 25 cc., correspondant à 2 cc. 6 de CO^2 absorbés. Or, la formule :



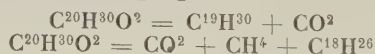
montre qu'à un volume CH^4 correspond un volume

de CO^2 Si de 12 cc. 4 on retranche 2 cc. 6 on trouve 9 cc. 8, soit pour 23 cc., 18 cc. 2 environ. Or, si on calcule la quantité d'azote correspondant à 5 cc. d'oxygène d'après la composition de l'air, on trouve 18 cc. 5 environ.

On peut donc dire que les gaz restants constituent de l'air entraîné par la trompe dans le gazomètre. Les 23 cc. restant après absorption de l'oxygène sont donc constitués par 18 cc. 2 d'azote et 4 cc. 8 de méthane.

Nous avons ainsi obtenu 278 cc. de méthane dans le gazogène et 1.130 cc. de CO^2 dans les tubes à potasse et chaux sodée.

Les résultats relatifs au CO^2 et à la vapeur d'eau sont quantitatifs; ceux qui correspondent à CH^4 ne peuvent être que qualificatifs; ils indiquent seulement qu'il y a une décomposition de l'acide abiétique donnant du méthane. Les formules suivantes peuvent d'ailleurs expliquer ces décompositions :



(résultats obtenus par Westerberg et Borge, Zur Kenntnis der pyrogen Zersetzung des Abietinsäures *Liebigs Annalen der Chemie*, 1924.)

La première est vraisemblablement prépondérante.

D'ailleurs, Ruzicka, Meyer et Schinz, en chauffant 8 heures à 300° ont obtenu, pour une molécule d'acide abiétique :

Eau	0,28 mol.
CO^2	0,21 —
CO	0,26 —
Méthane	0,25 —
H	0,02 —

Nous avons chauffé 8 heures à $190\text{--}200^\circ$ et nous avons obtenu :

CO^2	0,15 — (caractérisé)
Eau	0,33 mol.
CH^4	0,0375 (qualitativement)

résultats en accord avec les précédents, mais les chiffres relatifs au méthane sont inférieurs, car il y a eu des pertes de ce gaz, soit par dissolution, soit par entraînement à la trompe.

Acidité en $C^{20}H^{30}O_2$ du distillat et du résidu (environ 92 grammes) 89,4 % (titrage indirect).

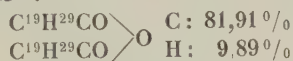
Dans une deuxième opération effectuée comme précédemment, nous avons séparé les produits de tête de la distillation et obtenu ainsi 24 gr. 5 d'une substance visqueuse, jaune clair, de pouvoirs $\alpha_j = + 60,08$ et $\alpha_v = + 69,45$ et titrant environ 50 % d'acide en $C^{20}H^{30}O_2$. Ce produit passait vers 246-250° et semblait correspondre à l'anhydride abiétique de Bischoff et Nastvogel.

L'analyse du distillat total a donné :

C : 83,17 et 83,62 %.

H : 10,78 et 10,88 %.

Calculé pour :



Le mesure de l'acidité du corps précédent ne correspondait pas à la formule de l'anhydride abiétique, à moins de l'expliquer par la formation d'un sel acide. Nous avons alors chauffé de nouveau ce produit pendant deux heures vers 190-200 degrés sous 20 mm., puis obtenu par distillation à 232-234 degrés, 4 gr. 5 d'une huile claire de pouvoirs.

$\alpha_j = + 95,52$ $\alpha_v = + 108,20$

$n_{j16} = 1,5282$ $n_{v16} = 1,5258$ (raies du mercure)

et titrant 25,76 % d'acide en $C^{20}H^{30}O_2$.

Les faits précédents étant en contradiction avec l'existence d'une espèce chimique définie telle que l'anhydride abiétique, nous avons repris ces expériences avec 200 grammes d'acide abiétique de façon à pouvoir fractionner les produits de tête de la distillation. Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau suivant :

Fractionnement des produits de

Produit initial	Fractions obtenues	Température de distillation	Poids et densités	Pouvoirs rotatoires
A	A ₀ (huile claire)	234—236°	P = 4 g. d ₁₆ = 0,991	[α] _j = + 100,9 [α] _v = + 115,9
	A ₁ (huile jaune clair)	240—265°	P = 51 g.8 d ₁₆ = 1,007	[α] _j = + 74,2 [α] _v = + 85,6
Acide abiétique [α] _j = - 100 P = 200 g. Durée de chauffe préliminaire : 12 h. sous 20 ^{mm} à 190—200°	A ₂ (huile jaune clair se solidifiant par refroidissement. Aspect de la colophane.)	300—308°	P = 95 g.6	[α] _j = + 31,7 [α] _v = + 36,8
A ₂	A ₃ (résidu)		P = 39 g.6	[α] _j = + 21,1 [α] _v = + 23,8
P = 68 g. Durée de distillation sous 20 ^{mm} : 1/2 heure.	Quelques gouttes huile claire	236—240°		
	A _{2I} (huile visqueuse j. clair. Solidification rapide. Aspect de la colophane.)	290—295°	P = 58 g.	[α] _j = + 32,3 [α] _v = + 38,2
A _{2I}	Quelques gouttes huile claire.	246—250°		
P = 48 g. Chauffés 1 heure à 190—200° sous 20 ^{mm} .	A _{2II} (huile visqueuse jaune clair. Solidification rapide. Masse dure jaune clair.)	290—295°	P = 37 g.3	[α] _j = + 40,7 [α] _v = + 45,7
A _I	A _{II} (huile fluide)	242—246°	P = 21 g.5 d ₁₆ = 1,00	[α] _j = + 86,9 [α] _v = + 98,7
P = 27 g. Durée de distillation : 1 heure sous 20 ^{mm} .	A _{II2} (résidu brun, rouge solide.)		P = 5 g.	[α] _j = + 24,4 [α] _v = + 26,7
A _{II}	A _{III} (huile jaune clair fluide.)	232—234°	P = 7 g. d ₁₆ = 0,988	[α] = + 101 [α] _v = + 115,2
P = 11 g. Durée de distillation : 1 heure sous 20 ^{mm} .				

Pyrogénéation de l'acide abiétique.

Indices de réfraction	Acidité en $C^{20}H^{30}O^2$	Pouvoir des acides extraits	Formes cristallines	Observations
$n_{j15} = 1,5385$ $n_{v15} = 1,5260$	28,9 ‰			
$n_{j15} = 1,5336$ $n_{v15} = 1,5320$	42,4 ‰	$[\alpha]_j = 29,2$ $[\alpha]_v = 31,5$ 14,4 17,2 10,3 12,2	Faces courbes puis prismes avec pyramides hémiprismes	Poids moléculaire des acides extraits par titrage avec KOH N/10 295
	88,6 ‰	$[\alpha]_j = +21,5$ $[\alpha]_v = +23,5$	mêmes formes que pour A ¹	Poids moléculaire: 295
	27,25 ‰	$[\alpha]_j = +21,1$ $[\alpha]_v = +23,02$	mêmes formes que les précédentes	Poids moléculaire: 296
	88,4 ‰	$[\alpha]_j = +21,7$ $[\alpha]_v = +23,9$	mêmes formes que A ₁	Produit pratiquement identique à A ₂
	84,06 ‰	$[\alpha]_j = +30,7$ $[\alpha]_v = +35,2$	mêmes formes que A ¹	En passant de A ₂₁ à A ₂₁₁ l'acidité diminue et le pouvoir rotatoire augmente (formation d'huile)
$n_{j15} = 1,5330$ $n_{v15} = 1,5313$	32,39 ‰	$[\alpha]_j = +23,3$ $[\alpha]_v = +26,5$	mêmes formes que A ₁	
	82,4 ‰	$[\alpha]_j = +18,4$ $[\alpha]_v = +24,5$	formes A ₁	Les acides sont concentrés dans le résidu de distillation
$n_{j15} = 1,5312$ $n_{v15} = 1,5291$	26,2 ‰	$[\alpha]_j = +36$ $[\alpha]_v = +44,5$	formes A ₁	

Une solution éthérée de A_{111} a été traitée par de la potasse aqueuse à 5 % (agitation pendant 3 jours), puis la solution éthérée, desséchée sur du sulfate de sodium anhydre, a donné par distillation vers 232-234 degrés sous 20 mm., une huile jaune clair de densité 0,979 à 16° et de pouvoirs.

$$\begin{array}{ll} \alpha_j = + 107,23 & \alpha_v = + 122,58 \\ n_{j15} = 1,5328 & n_{v15} = 1,5311 \end{array}$$

L'analyse a donné :

$$\begin{array}{ll} \text{C.} - 88,59 \text{ et } 88,27\% & \text{Calculé pour } C^{19}H^{30} \text{ (C.} - 88,31 \\ \text{H.} - 11,54 \text{ et } 11,76\% & \text{H.} - 11,69 \end{array}$$

Réfraction moléculaire.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \text{ Calc. pour } C^{19}H^{30} : 82,4 \\ \text{Trouvé : } 81,76$$

Cryoscopie. Solvant : acide acétique.

$$\begin{array}{lll} t. = 0^{\circ}32 & p = 0,87622 & M = 238 \\ t. = 0^{\circ}68 & p = 1,87222 & M = 253 \end{array}$$

Poids moléculaire de $C^{19}H^{30}$: 258.

Les résultats précédents nous paraissent suffisants pour montrer que le produit désigné par Bischoff et Nastvogel sous le nom d'anhydride abiétique est vraisemblablement une solution d'acides abiétique et pyroabiétique dans le carbure $C^{19}H^{30}$ provenant de la décomposition pyrogénée de l'acide abiétique. Les auteurs ayant fait douze distillations sous 30 mm., les acides contenue dans la colophane soumise à l'expérience ont fourni peu à peu le carbure $C^{19}H^{30}$ et vers 246-250 degrés on obtient un mélange d'acides et de carbure, la teneur en acides étant voisine de 50 %. Ce mélange donne à l'analyse des proportions de carbone et d'hydrogène voisines de celles qui correspondent à l'anhydride abiétique, mais la mesure de l'acidité donne des résultats contradictoires avec l'existence de cet anhydride.

D'autre part, nous devons signaler que le produit désigné par A_1 et de pouvoir rotatoire $\alpha_j = 74,15$

conservé à l'abri de l'air, nous a donné au bout d'un mois des cristaux de mêmes formes cristallines d'extrogyres, et restant en suspension dans l'huile jaune clair, ce qui montre que les acides se trouvaient en solution dans le carbure.

Enfin, les huiles extraites des fractions A_4 et A_{11} nous ont donné comme caractéristiques :

$$\begin{aligned} d_{16} &= 0,978 & \alpha_j &= + 106,81 & \alpha_v &= + 121,51 \\ n_{j16} &= 1,5324 & n_{v18} &= 1,5313 \end{aligned}$$

Distillation : 232-234 degrés sous 20 mm.

On peut également donner une explication des variations de pouvoirs rotatoires dans les cristallisations successives des formes dextrogyres. Les acides abiétique et pyroabiétique sont les moins solubles et syncrystallisent; de plus, le premier est moins soluble que le second, de sorte que les fractions de tête s'enrichissent en acide abiétique ordinaire. Si on part d'une fraction de pouvoir rotatoire déterminé, les premiers cristaux précipités auront un pouvoir inférieur aux cristaux primitifs, et les suivants un pouvoir supérieur ainsi qu'on l'a vu précédemment.

Huiles séparées des résidus.

Elles sont fort peu solubles dans l'alcool (100 cc. d'alcool pour 0 gr. 6514). Elles possèdent les caractéristiques suivantes :

$$d_{16} = 1,072 \quad \alpha_j = + 24,45 \quad \alpha_v = + 39,6 \quad \alpha_j = + 46,5$$

Analyse : C. — 86,61 %. H. — 10,54 %

Elles contiennent donc de l'oxygène; ce sont des produits d'oxydation, car elles donnent les réactions des peroxydes. Après un mois d'exposition à l'air une nouvelle analyse a donné :

$$C = 79,76 \%, H = 9,58 \%$$

La proportion d'oxygène est donc passée de 3,85 à 10,66 %. Nous nous proposons d'ailleurs de soumettre ultérieurement ces produits à une nouvelle étude.

Explication de l'élimination de l'eau

Cette élimination a lieu dans les premières heures du chauffage. Elle peut être attribuée d'une part à une légère oxydation de l'acide mis en œuvre, et, d'autre part, à une certaine quantité d'eau retenue par l'acide au cours de ses cristallisations successives dans l'alcool. Le fait est confirmé par des observations antérieures de nombreux auteurs qui ont montré que la colophane peut retenir jusqu'à 3,5 % d'eau par cristallisations successives dans l'alcool aqueux (nous en avons trouvé 2 % au cours de nos expériences). La présence de cette eau a même divisé pendant longtemps les chercheurs qui se sont occupés de l'établissement de la formule de l'acide abiétique.

En collaboration avec MM. Dupont et Dubourg, nous avons entrepris une série d'expériences, afin d'étudier l'influence de l'eau sur la cristallisation de l'acide abiétique et de ses sels et de confirmer par une autre voie la non-existence de l'anhydride abiétique. Nous sommes ainsi arrivés à montrer que les anomalies déjà rencontrées dans l'analyse et la détermination du poids moléculaire d'une part, la formation d'eau par pyrogénéation d'autre part, sont attribuables, à la présence d'une petite quantité d'eau de cristallisation dans l'acide abiétique. Ce que nous appelons couramment acide abiétique (acide Schultz) avec formes cristallines caractéristiques et un point de fusion à 171-173° n'est point l'acide abiétique anhydre $C^{20}H^{30}O^2$ mais un hydrate à faible teneur en eau probablement $(C^{20}H^{30}O^2)^4 H^2O$, qui perd son eau par pyrogénéation dans le vide en donnant non point l'anhydride abiétique

mais l'acide abiétique anhydre $C^{20}H^{30}O^2$. C'est lui que tout récemment Fonraubert et Pallauf (1) ont décrit comme étant un anhydride abiétique cristallisé.

Enfin, cet acide anhydre se comporte tout à fait différemment de l'acide ordinaire en présence des bases alcalines en milieu anhydre; le premier donne en effet des sels neutres cristallisés, tandis que le second donne des sels neutres gélatineux.

I. *Anomalies rencontrées dans la composition centésimale.* — Mach (1893) se basant sur les résultats de combustion trouvés par divers auteurs ou par lui (1) attribue aux acides pimariques la formule $C^{20}H^{30}O^2$ et à l'acide abiétique la formule $C^{19}H^{28}O^2$. Mais la détermination de l'acidité d'une part et, d'autre part, la possibilité de transformer par isomérisation l'acide lœvopimarique en acide abiétique, ont conduit à admettre que la formule de l'acide abiétique doit être $C^{20}H^{30}O^2$ (Fahrion) et que les chiffres de Mach doivent être faussés par la présence de produits d'oxydation.

La présence d'eau de cristallisation mal éliminée suffit à notre avis à expliquer ces anomalies.

	Résultats de Mach Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$ $4H^2O$
C	78,77	79,41	78,25
H	9,84	9,93	9,95
O	11,29	10,66	11,80

Les résultats de Mach sont donc intermédiaires entre ceux prévus pour l'acide anhydre et ceux relatifs à l'acide hydraté dont nous démontrerons

(1) Fonraubert et Pallauf (Farben Ztg, t., 31, n° 33, p. 1848, 1859, 15 mai).

(1) Monats. für Chemie, t. XIV, p. 186, 1893, et t. XV, p. 627, 1894.

l'existence. Il est donc admissible que Mach a soumis à l'analyse un acide déshydraté partiellement seulement, par un séjour dans le vide sec.

II. *Anomalies rencontrées dans la détermination du poids moléculaire.* — Le poids moléculaire trouvé par le dosage du sodium dans l'abiétate cristallisé conduit Lévy à la formule $(C^{20}H^{30}O^2)^n = 302 \times n$. Mach (2) trouve en effet par ébullioscopie de l'acide abiétique des poids moléculaires variant de 269 à 344. Ellingson (3) obtient les résultats suivants :

TABLEAU I

Poids moléculaire (Cryoscopie)

Acide abiétique :	0,99	272
	1,14	263
	1,63	267
	2,27	275
Benzine :	1,15	507
	1,34	516
	2,06	533
	2,22	532

TABLEAU II

Ebullioscopie.

Acide acétique :	0,81	230
	1,58	229
Benzine :	0,51	341
	1,02	356
	2,08	378
Alcool :	1,12	336
	2,26	360

(2) Moniteur scientifique, 1902.

(3) Ellingson : Journal of the American Ch. Society, t. 35, p. 325, 1926.

Les nombres supérieurs à 302 peuvent être expliqués par des associations moléculaires, mais les nombres inférieurs ne trouvent d'explications que dans une dissociation du produit; une perte d'eau seule est admissible.

III. *L'anhydride abiétique.* — Nous avons déjà indiqué que Knecht et Hibbert, puis Bischoff et Nastvogel ont affirmé l'existence de l'anhydride abiétique alors que Ruzicka et Meyer la nient. Dernièrement, Fonraubert et Pallauf ont prétendu obtenir un anhydride abiétique cristallisé fondant à 151-153°, en chauffant l'acide abiétique avec de l'anhydride acétique. Ces résultats sont endésaccord avec ceux trouvés par Lévy qui obtient un acide abiétique cristallisé par distillation de la colophane, par Labatut (1) qui en obtient par sublimation, par Shorger (2) qui fait cristalliser le soi-disant anhydride dans le pétrole, par M. Dupont (3) qui obtient de l'acide abiétique par un courant de HCl sec dans la colophane fondue et, enfin, par nous qui avons obtenu des cristaux d'acide abiétique et pyroabiétique dans l'abiétène $C^{19}H^{30}$.

IV. *Sels cristallisés.* — Les sels neutres de l'acide abiétique sont en général tous amorphes (ce qui les distingue des sels des acides pimariques). Sont seuls signalés comme sels neutres cristallisés : l'abiétate neutre de soude préparé par Lévy par l'action de l'acide sur l'éthylate de soude; les abiétates neutres de potassium et d'ammonium (Maly) formés par l'action des carbonates alcalins correspondants sur une solution alcoolique bouillante d'acide abiétique.

Il a, par ailleurs, été montré, que l'acide abiéti-

(1) J. Labatut et A. Duffour : Cristallisation par voie sèche de la colophane landaise. (Soc. des Sc. phys. de Bordeaux, p. 31, 1914.)

(2) Bulletin de l'Institut du Pin, janvier 1925.

(3) G. Dupont : Conférence Société chimique, 1923.

que formait avec la plus grande facilité, dans l'alcool à 95°, des sels acides de potassium et de sodium, de formule :



Le sel d'ammonium, obtenu dans les mêmes conditions, paraissait être un sel neutre.

En résumé, nous sommes en présence de deux catégories de sels cristallisés de l'acide abiétique, les sels neutres et les sels acides, dont les conditions de formation sont encore assez obscures.

La présente étude a pour but de démontrer que les différentes anomalies que nous venons de signaler sont dues à la présence d'eau de cristallisation dans l'acide abiétique ordinaire fondant à 173°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Premier point. — Le produit de fusion de l'acide abiétique n'est pas un anhydride abiétique, mais de l'acide abiétique anhydre.

Pour démontrer ce point, nous avons étudié l'action de l'acide abiétique fondu sur le bromure d'éthylmagnésium. Nous avons utilisé un acide déshydraté en le fondant à 175-180° et le maintenant trois heures sous un vide de 20 millimètres de mercure à cette température. 15 grammes d'acide mis en solution dans l'éther anhydre ont été introduits progressivement dans un excès de bromure d'éthylmagnésium (3 grammes de Mg et 20 grs de bromure d'éthyle). Un abondant dégagement d'éthane s'est produit qui a été soigneusement recueilli dans un gazomètre dont l'eau était surmontée d'une couche d'éther.

Volume dégagé : 2 l. 22.

Température : 13°.

Pression : 764 millimètres.

Si l'on tient compte de ce qu'à 13° la tension de vapeur d'éther est de 330 millimètres, le volume propre de l'éthane dégagé aux conditions normales est :

$$V = 2,22 \times \frac{764 - 330}{760} \times \frac{1}{1 + \frac{13}{273}} = 1,20$$

Si l'on admet que le corps introduit est de l'acide abiétique, on prévoit que le volume d'éthane dégagé devrait être de 1 l. 112. On a donc bien affaire à de l'acide abiétique et non à de l'anhydride qui n'aurait pas dû dégager d'éthane.

Deuxième point. — L'acide abiétique cristallisé est un hydrate de l'acide abiétique. La méthode précédente va en effet nous permettre de mettre en évidence cette eau de cristallisation, 15 grammes d'acide cristallisé, maintenus 3 heures à 100° nous ont en effet donné un dégagement de 2 l. 58 d'éthane saturé à 13° sous 765 millimètres, soit un volume d'éthane de 1 l. 480 dans les conditions normales. Ce volume est donc nettement supérieur à celui donné par l'acide fondu; il correspond à une teneur en eau de cristallisation de 2 % environ (volume théorique : 1 l. 482).

Nous voyons donc que cette eau de cristallisation mise ainsi en évidence n'est qu'en très faible quantité et semble correspondre à l'une des deux formules suivantes :



Autres preuves de l'existence d'eau d'hydratation.

1° *Distillation avec le xylène.* — Nous avons essayé la méthode classique qui consiste à distiller le corps à étudier avec le xylène. Le xylène distillé contient bien dans ses premières fractions une

quantité notable d'eau qui précipite partiellement, mais quand on poursuit la distillation, cette eau distillée est absorbée par le xylène : la déshydratation de l'acide abiétique paraît donc trop difficile pour permettre un dosage par cette méthode.

2° *Pyrogénéation*. — Au cours d'expériences antérieures, en soumettant de l'acide abiétique bien sec, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -100^\circ$ à une pyrogénéation prolongée (8 heures) à $190-200^\circ$ sous un vide de 20 millimètres, nous avons déjà obtenu après distillation de 246 à 270° , 2 % d'eau ainsi qu'un départ de gaz carbonique et de méthane.

Nous avons repris ces expériences pour voir si les dégagements de vapeur d'eau et de CO_2 étaient simultanées, et étudier l'allure de la déshydratation en fonction de la durée de chauffe.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

10 grammes d'acide maintenus sous vide (20 millimètres) pendant deux heures à 100° et ayant séjourné deux jours dans un exciccateur à SO^4H^2 ont été chauffés dans un bain de paraffine à $200-205^\circ$ et sous un vide de 50 millimètres. Les gaz et la vapeur d'eau passaient dans des barboteurs à SO^4H^2 KOH et chaux sodée et un tube témoin. Les résultats ont été les suivants :

Durée de chauffe	Augmentation de poids	
	Tube à SO^4H^2	Tube à KOH et chaux sodée
—	—	—
45 minutes	0 g.,185	0 g.,001
1 h. 30	0 g.,47	0 g.,0002
2 h. 30	0 g.,11	0 g.,0005
Totaux..	0 g.,243	0 g.,0018

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

C'est la même que la précédente mais avec un

acide maintenu sous un vide de 20 millimètres et à 100° pendant 3 heures.

Dégagement de vapeur d'eau : 2,03 %.

Dégagement gazeux : nul.

Pouvoir rotatoire de la masse résiduelle :

$$(\alpha)_j = -46^0 \quad (\alpha)_v = -57^05$$

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Durée de séchage de l'acide : 6 heures.

Dégagement d'eau : 0 gr. 175.

Dégagement gazeux : nul.

Il résulte de ces expériences :

1° Qu'il y a déshydratation de l'acide sans décomposition à 200°, résultat en accord avec des observations antérieures qui montraient l'apparition de soubresauts et de projections de fumée dans l'acide fondu seulement à 235-240° sous 20 millimètres, indice d'une décomposition de l'acide à cette température.

2° La quantité minimum d'eau trouvée correspond à 0 mol. 293; elle est inférieure à celle qui correspond à 3 AH, H²O (0,33).

Ruzicka et Meyer avaient d'ailleurs précédemment trouvé 0,28 mol. Nous pensons donc que nos chiffres ne constituant pas une limite inférieure, et qu'en se plaçant dans les conditions optima de séchage on trouverait un chiffre voisin de 0,25 mol. correspondant à 4 AH, H²O. La quantité d'eau isolée par cette méthode correspond donc bien sensiblement à celle mise en évidence par l'action du bromure d'éthylmagnésium; elle est nettement inférieure à celle qui correspondait à la formation d'un anhydride (théoriquement 3 %).

3° *Cryoscopie.* — L'existence de l'eau d'hydratation va nous permettre d'élucider les anomalies

déjà signalées dans la cryoscopie. Ces anomalies disparaîtront en effet quand, au lieu d'opérer avec de l'acide cristallisé, nous opérerons avec de l'acide anhydre.

Acide cristallisé		Acide fondu	
1° Acide acétique :			
C%	M trouvé	C%	M trouvé
7,5	238	11,5	322
5,6	234	7,68	309
3,7	220	5,70	296
1,8	197	3,84	283
		1,90	274
2° Benzine :			
3	517	3	598
1,5	500	1,5	574
0,888	522	0,75	573
0,75			
0,75	530		
0,375	500		

Ces résultats montrent que dans la benzine, il y a association moléculaire comme l'avait déjà observé Ellingson. Pour l'acide cristallisé tous les nombres sont d'ailleurs notablement inférieurs aux valeurs théoriques : [302 pour $C^{20}H^{30}O^2$ et 604 pour $(C^{20}H^{30}O^2)^2$]

Avec l'acide fondu les chiffres concordent beaucoup mieux que les précédents avec les valeurs théoriques.

4° *Tonométrie.* — *Alcool à 97°7.* — Le tonomètre nous a donné en premier lieu, sous une concentration de 1,5 avec l'acide cristallisé : 750. Après une ébullition prolongée, nous avons trouvé 492, puis 376. Les chiffres élevés du début ne peuvent donc pas être attribués à une association moléculaire, mais simplement à la tension de vapeur de l'eau de cristallisation venant s'ajouter à celle du solvant, eau qui s'élimine au fur et à mesure de l'ébullition :

Avec l'acide fondu dans le même alcool :

C %	M
1,34	350-349
2,4	363-372
0,87	364-351

Ici encore, la déshydratation donne pour le poids moléculaire des valeurs constantes voisines du poids théorique.

Dans les solvants, qui suivent, la tonométrie, a été prise sur de l'acide fondu :

Solvant	C %	M
Benzine :	1,25	380
	7,5	700
	8	763
Acétone :	1,5	380
Ether :	1,15	405
Tétrachlorure de carbone :	1,25	350
Sulfure de carbone :	0,6	322
	1,2	420

Ces résultats montrent que, d'une façon générale, sauf dans la benzine, l'acide abiétique ne donne pas d'association moléculaire avec lui-même. Dans la benzine, nous remarquons que cette association $(AH)^2$ existe à froid (5°) même aux faibles concentrations, et à l'ébullition seulement aux fortes concentrations. A chaud, pour des concentrations faibles, nos chiffres et ceux d'Ellingson mettent en évidence la dissociation de AH^2 en molécule simple AH.

*Influence de l'eau sur la cristallisation
de l'acide abiétique.*

Cette eau, dont nous venons de montrer la présence dans l'acide abiétique cristallisé, doit-elle être regardée comme une véritable eau de cristalli-

sation ou seulement comme de l'eau d'interposition ou d'absorption ? C'est bien la première hypothèse que nous devons admettre car l'acide abiétique hydraté a des caractères nettement différents de l'acide abiétique.

On peut faire cristalliser l'acide abiétique anhydre de diverses façons :

a) Par dissolution dans des solvants anhydres (benzine, xylène, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, etc.), l'acide abiétique fondu donne par refroidissement de fines aiguilles dont il n'a pas été permis de déterminer les caractères cristallographiques, mais nettement différents de l'acide abiétique par leur point de fusion ($151-153^{\circ}$ au lieu de 173°). Si, au contraire, on cristallise l'acide abiétique dans ces mêmes solvants, en présence d'humidité on obtient l'acide abiétique ordinaire bien caractérisé par la forme triangulaire de ses cristaux et par son point de fusion.

Des cristallisations répétées dans l'alcool à 95° de l'acide anhydre donnent d'abord des mélanges d'aiguilles (variété anhydre) et de triangles (variété hydratée) et finalement seulement des triangles. Dans un tube nous avons fondu de l'acide abiétique de façon à bien le déshydrater. Le tube a été scellé sous vide et maintenu à 100° . Il s'est développé au sein de la colophane des cristaux en aiguilles. Le tube contenait une petite ampoule remplie d'eau que nous avons fait éclater après nouvelle fusion de l'acide. Les cristaux qui se sont formés alors avaient la forme triangulaire. Ainsi il y a deux formes cristallines de l'acide abiétique : l'une correspondant à un acide hydraté ($F = 173^{\circ}$), l'autre à un acide anhydre ($151-153^{\circ}$). Notons que l'acide sublimé de Labatut que nous avons à nouveau préparé, a un point de fusion de $151-153^{\circ}$ et semble pouvoir s'identifier avec l'acide anhydre que nous venons de signaler.

De même, le prétendu anhydride de Fonrobert et Pallauf semble n'être autre chose que notre acide anhydre.

*Influence de l'eau sur la cristallisation des sels
de l'acide abiétique.*

Les études indiquées plus haut, relatives aux sels de l'acide abiétique et les résultats précédents nous ont amenés à attribuer la non cristallisation des sels alcalins à la présence de l'eau qui donne avec les molécules des sels complexes colloïdaux. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'étude des sels ammoniacaux (1). Avec l'acide abiétique ordinaire et en solution alcoolique, on obtient un sel acide de formule $C^{20}H^{30}O^2$, $C^{20}H^{29}O^2 NH^4$, tandis qu'en milieu anhydre (alcool absolu) on obtient de fines aiguilles correspondant au sel neutre $C^{20}H^{29}O^2 NH^4$.

En ajoutant de l'eau à l'eau mère en présence de cristaux, il y a disparition progressive des cristaux et gélification de la masse. Le sel neutre d'ammonium a été hydrolysé pour donner le sel acide, tandis que l'ammoniac mis en liberté saturant la solution provoque la gélification. La gelée laisse au bout d'un certain temps se former des cristaux de sel acide par suite du départ d'ammoniac.

Ainsi l'eau empêche la cristallisation des sels neutres; en sa présence, on ne peut obtenir que des sels acides cristallisés qui, pour le sodium et le potassium, correspondent à la formule $3AH. AM$. Il est permis de noter cette coïncidence de l'existence de sels stables en $3AH. AM$ avec celle d'un hydrate stable auquel l'eau est très fortement liée et dont la formule semble être voisine de $4AH. H^2O$.

(1) Bulletin de l'Institut du Pin, avril 1927.

Etude des pouvoirs rotatoires (1).

Cette étude a montré qu'aux mêmes concentrations et pour tous les solvants l'acide abiétique anhydre a un pouvoir rotatoire supérieur à celui de l'acide hydraté. L'absence d'eau semble donc exalter le pouvoir dans le sens lévogyre. En outre, les pouvoirs rotatoires varient avec la concentration et le solvant par suite d'associations moléculaires de l'acide ou de combinaisons avec le solvant, résultats en accord avec ceux fournis par la cryoscopie et la tonométrie.

Tous ces résultats confirment donc l'existence de deux formes cristallines de l'acide abiétique, une forme anhydre répondant à la formule $C^{20}H^{30}O^2$ et une forme hydratée de formule probable $4(C^{20}H^{30}O^2)H^{20}$.

CONCLUSIONS

Notre travail avait pour but l'étude des questions suivantes :

1° Les constituants acides de la gemme du pinus Laricio et leurs relations avec l'acide abiétique;

2° Les constituants acides d'une colophane simple; la colophane d'Alep;

3° Vérification sur des formes pures de propriétés observées jusqu'ici sur des mélanges isomorphes couramment appelés « acide abiétique ».

Sur tous ces points, il nous a été possible d'apporter quelques précisions ainsi que le montrent les résultats suivants :

I.— *Constituants acides de la gemme de Laricio.*

Nous avons réussi à en fixer la composition ap-

(1) Communication Société des Sciences physiques.

proximative; ils contiennent environ 7 % d'acides piramiques (dextro et lévo) et le constituant dominant dans le reste est un acide térébenthénique primaire s'identifiant avec l'acide α -alépique de M. Dupont, tant par ses caractères cristallographiques que par son pouvoir rotatoire et ses produits d'isomérisation (acides alépabiétique et abiétique).

II. — *Constituants acides de la colophane d'Alep.*

En utilisant la méthode de Darmois et une généralisation de cette méthode, faite par nous, nous avons montré que cette colophane est un mélange des trois acides alépique, alépabiétique et abiétique, et réussi à isoler deux sortes de mélanges binaires : 1° des mélanges isomorphes lévogyres, formés d'acides alépiabétique et abiétique; 2° des mélanges dextrogyres avec deux sortes de cristaux (formes alépique et abiétique) dans lesquels le constituant largement dominant est l'acide alépabiétique dextrogyre. Ceci confirme donc, d'une nouvelle manière que l'acide α -alépique, avant de s'isomériser en acide abiétique, passe par un état intermédiaire bien défini, l'acide alépabiétique, comme l'ont déjà montré MM. Dupont et Dubourg.

III. — *Vérification des propriétés de l'acide abiétique.*

Résumons d'abord rapidement les données que l'on possède sur cet acide :

1° L'acide abiétique est un véritable acide carboxylique;

2° C'est une combinaison non saturée qui possède deux doubles liaisons;

3° Il appartient à la série alicyclique et est en relation étroite avec le rétène $C^{18}H^{18}$.

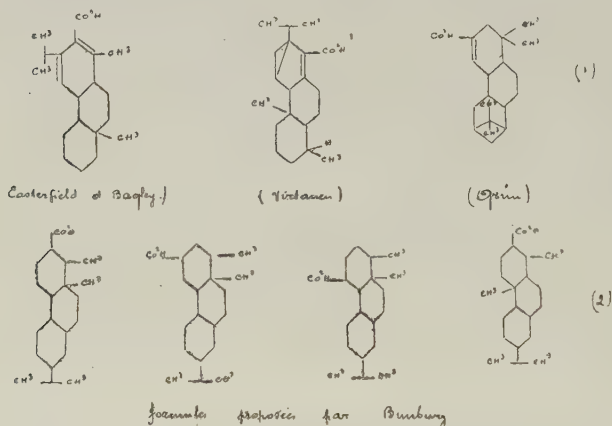
4° Il contient un noyau benzénique hexahydro-géné stable;

5° Le groupe carboxyle est fixé sur un atome de carbone tertiaire ou secondaire;

6° L'acide abiétique contient un groupe isopropyle;

7° Il est en rapport étroit avec le pinène.

D'après ces données, on a proposé les formules suivantes :



Dans le deuxième groupe de formules, la place des doubles liaisons n'est pas indiquée, la position restant pour le moment complètement indéterminée. Les résultats obtenus avec l'acide abiétique pur permettent de confirmer les données suivantes :

1° Il donne des sels gélatineux ou cristallisés ainsi qu'un sel acide de soude. L'élimination de CO_2 par pyrogénéation, et la transformation consécutive en un carbure de formule $\text{C}_{19}\text{H}_{30}$ montre bien qu'on est en présence d'un acide carboxylique.

(1) Voir Joh-Scheiber à Leipzig : Sur les résines naturelles et artificielles. (Conférence faite devant la Société de Chimie de Leipzig, 26 nov. 1925.)

(2) H. M. Bunbury : The Chemical Age, vol. IX, n° 235, déc. 1923, p. 650 et 678.

2° L'obtention d'un dibromydrate avec HBr et d'un acide tétrahydroxyabiétique, par oxydation permanganique, permet d'affirmer que sa formule de constitution doit contenir une double liaison et un pont (formule de Grün) ou deux doubles liaisons (Easterfield et Baglay-Bunbury).

3° Parmi les produits d'oxydation permanganique, nous avons trouvé en plus de l'acide tétrahydroxyabiétique :

a) De l'acétone dont la formation peut être expliquée soit par l'existence d'un groupe isopropyle dans la formule de constitution de l'acide abiétique, soit par la position de deux groupes méthyle reliés à un même carbone (formule de Grün).

b) De l'acide butyrique (ou isobutyrique, la méthode de Duclaux ne permettant pas de distinguer les deux acides butyriques), mais point d'acide propionique comme l'indique Lévy; la présence de ce dernier acide dans les produits d'oxydation provient peut-être du fait que l'acide abiétique étudié par Lévy contenait de l'acide dextropiramique.

c) De l'acide valérianique (ou isovalérianique).

Les formules précédemment indiquées peuvent expliquer la formation des acides butyriques et valérianiques, en admettant que l'ouverture de l'un des noyaux donne des acides dicarboniques qui par élimination de CO^2 conduisent aux acides mentionnés ci-dessus. Ces résultats ne peuvent cependant pas encore fixer avec précision la position des doubles liaisons. Toutefois, ils permettent de penser soit qu'un groupe diméthyle et une double liaison occupent les positions indiquées par la formule Grün, soit que dans les formules de Bunbury le groupe isopropyle et une double liaison appartiennent à un même noyau et sont rattachées à deux carbones voisins.

Nous croyons, d'autre part, avoir été les premiers

à préciser le pouvoir rotatoire et les caractères cristallographiques de l'acide tétrahydroxyabiétique.

Enfin, dans la dernière partie de notre travail, après avoir montré l'existence d'un acide pyroabiétique dextrogyre syncristallisant avec l'acide abiétique lévogyre, nous avons réussi à prouver, soit à l'aide d'expériences personnelles, soit en collaboration avec MM. Dupont et Dubourg, que la pyrogénéation de l'acide abiétique ne donnait point un anhydride, mais une forme anhydre, à partir de l'acide ordinaire cristallisant dans les solvants usuels, et auquel doit être attribuée la formule : $4C^{20}H^{30}O^2 - H^{20}$.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser nos plus vifs remerciements à M. Dupont, qui a bien voulu nous guider au cours de nos recherches, et ne nous a point ménagé ses conseils éclairés pour mener à bien la tâche que nous avons entreprise.



Vu :

Le Doyen,

P. COUSIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie,

Bordeaux, le 2 avril 1928.

F. DUMAS.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction.....	9
Historique	11
Essai de classification	12
Distinction entre les constituants de la gemme et ceux de la colophane.— Classification des acides résini- ques.....	14
Division de notre travail.....	15
1 ^{re} PARTIE: Étude des constituants acides de la gem- me du Pinus Laricio d'Autriche.....	19
Principe du traitement.....	20
Isomérisation par la chaleur des acides résiniques. Étude des constituants cristallisés de la colophane d'Alep	43
2 ^{me} PARTIE: Étude de l'acide abiétique. Préparation. Principe de la méthode.....	53
Action de l'acide bromhydrique sur l'acide abiétique de pouvoir $\alpha_j = \simeq 100$. Formation d'un dibrom- hydrate.....	56
Oxydation de l'acide abiétique par le permanganate de potassium.....	58
Pyrogénéation de l'acide abiétique.....	78
Conclusions.....	102



ERRATA

Page	Ligne	Au lieu de :	Lire :
23	5	essences	essence
32	3	troisi	trois
42	2	klio	kilo
45	5	Partis	partie
45	11	divsée	divisée
53	6	abétiata	abiétate
58	20	profit	produit
70	12	variant	virant
70	21	$\frac{x}{y} = 0,2$	$\frac{y}{x} = 0,2$
71	12	2880 cc.	280 cc.
71	Tableau	s-n	s-m
74	15	n-i	m-i
74	15	A = 0,25 E = 2,6 M = 12,cc9	a = 0,25 l = 2,6 m = 12cc9
75	11	butyrique et valérianique	valérianique et butyrique
75	18	88 x 0 00065 x 2,5 = 0,14	102 x 0 00065 x 2 8 = 0,18
75	18	102 x 0 00045 x 2,5 = 0,11	88 x 0 00045 x 2.8 = 0 11
75	21	0 g. 38 + 0 g. 14 = 0 g. 52	0 g. 38 + 0 g. 11 = 0 g. 49
75	22	0 g. 11.	0 g. 18
77	2 ^e en bas	on filtre	on précipite par l'eau et on filtre
78	do	transformatoins	transformations
78	Note 2	Zu	Zur
79	12	C ¹² H ²⁸	C ¹⁹ H ²⁸
79	18	CO ² ...	CO ² ...0,21 mol
79	24	C ¹⁹ H ⁶² O ²	C ¹⁹ H ²⁶ O ²
88	dernière	α _j = 74 15	α _j = 74,20
89	1	de l'air	de l'air
89	3	d'extrogyres	dextrogyres
89	8	d ₁₆ = 0.978 α_j	d ₁₆ = 0 978
91	Tableau	C ²⁰ H ³⁰ O ² 4H ² O	4 C ²⁰ H ³⁰ O ² H ² O
92	Tableau I	acide abiétique	acide acétique
100	25	tuble	tube
103	1	7 $\frac{0}{0}$	0 7 $\frac{0}{0}$
103	2	piramiques	pimariques
106	13	4C ²⁰ H ³⁰ O ² H ²⁰	4 C ²⁰ H ³⁰ O ² H ² O
Table	4	distiction	Distinction

DEUXIÈME THÈSE

LA THÉORIE DES QUANTA ET L'ATOME DE BOHR

